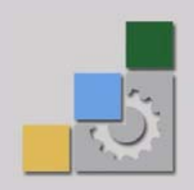


المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



تخصص مختبرات كيميائية

أساسيات الكيمياء العضوية

١٥٣كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " **أساسيات الكيمياء العضوية** " لمتدربي تخصص "**مختبرات كيميائية** " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

الحمد لله والصلاة والسلام على رسول الله.. وبعد ، من المعروف أن تقدم أي أمة من الأمم يقاس بما يحققه أبناؤها من إنجازات علمية سواء في مجال البحث أو التأليف، وحيث إن حركة التأليف والترجمة قد بدأت نشيطة على مستوى المملكة العربية السعودية في هذه الأيام وخصوصاً على مستوى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني، وتواصلاً مع هذه الجهود فقد قامت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج بالمؤسسة بتطوير الخطة الدراسية بما يتناسب مع متطلبات سوق العمل ومن ثمرات هذه الجهود الحقيبة التدريبية، التي بين أيدينا ، تمثل المرحلة الأولى من دراسة الكيمياء العضوية في الكليات التقنية والتي تحتوي على تسعة فصول وهذه الفصول في مجموعها تغطي فيما أرى المباحث الرئيسية والمفاهيم الأساسية والمهمة والتي يحتاجها طالب قسم التقنية الكيميائية – شعبة المختبرات – حتى يستطيع التعامل مع المواد الكيمائية العضوية من حيث التسمية والتحضير والخواص الفيزيائية وإجراءات السلامة الخاصة بهذه المواد. وقد روعي في عرض الموضوعات المختلفة سهولة الأسلوب، سلامته، وتجنب التكرار الممل الذي قد يدفع الطالب إلى العزوف عن الموضوع. وقد فصّلت في موضوع التسمية لأهميته لهذا التخصص، وذلك لمساعدة الطالب على الفهم بطريقة واضحة ومنظمة. كما اتبعت كل فصل بعدد لا بأس به من الأسئلة المختلفة المستوى، التي يمكن أن تقيس فهم الطالب لما درسه، وتساعد في الوقت نفسه على ترسيخ المادة العلمية ومفاهيمها الأساسية في ذهن الطالب.

وفي الختام نسأل الله العلي القدير أن ينفع بعلمنا هذا أبناءنا الأحبة الذين يشكلون القاعدة الرئيسية في نهضة هذه الأمة، وأرحب بالوقت نفسه بكل ملاحظة يبديها الأخوة المدرسين والطلاب. إذ بذلك يحبو عملنا تجاه الأفضل، وأسأل الله أن يكون هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم.

أساسيات الكيمياء العضوية

أسس عامة

الجدارة:

دراسة الأسس العامة للكيمياء العضوية ، مثل نشأة الكيمياء العضوية ، والمجموعات الفعالة ، وتفاعلات المواد العضوية .

الأهداف :

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على :

١- معرفة نوع المركب العضوي بناءً على المجموعة الفعالة الموجودة .

٢- تحديد نوع التفاعل العضوي وذلك بمعرفة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل .

مستوى الأداء المطلوب :

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٨٠٪ .

الوقت المتوقع للمتدرب :

ساعة واحدة .

الوسائل المساعدة :

جهاز عرض رأسي Overhead Projector.

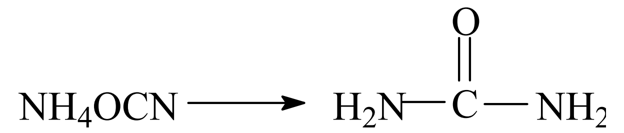
نماذج فراغية للمركبات العضوية.

متطلبات الجدارة :

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة .

١- ١ مقدمة:

الكيمياء العضوية من الممكن أن تعرف ببساطة بأنها كيمياء مركبات الكربون. وكلمة عضوية Organic ناشئة من كون المركبات العضوية يمكن الحصول عليها فقط من مصادر نباتية وحيوانية، أي أنها تستمد من الكائنات الحية، وكان يعتقد أيضا، بأنها لابد من وجود ما يسمى بالقوة الحية. التي توجد فقط في أجسام الكائنات الحية، نباتية كانت أو حيوانية، لتصنيع المركبات العضوية. وبقي هذا الاعتقاد سائدا حتى تمكن العالم فولر Wohler 1828 من الحصول على مادة اليوريا (وهي مادة عضوية وإحدى مكونات البول) من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيانات الأمونيوم، كما في المعادلة التالية:



وبعد تلك التجربة، أصبح واضحاً، أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية، كما أنه يمكن تصنيفها في المختبر.

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن تزيد على ثلاثة ملايين مركب، وهذا العدد يفوق بمرات كثيرة عدد المركبات غير العضوية. كما أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يكتشف كل عام. ويرجع السبب في ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيس من عنصر الكربون والذي له القدرة على عمل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر.

ودراسة الكيمياء العضوية مهمة جدًا في كثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات، كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها، والوقود الذي نستعمله في المصانع، ولتحريك السيارات والطائرات والسفن، كما تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والعقاقير، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط والبلاستيك، والمبيدات الحشرية والأسمدة، والمتفجرات وغيرها .

ويعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية.

ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية. وقد بني هذا التقسيم على مفهوم

المجموعات الوظيفيةFunctional Groups. والمجموعة الوظيفية، هي الجزء الفعال من المركب العضوي، الذي تجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب. فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الأغوال على سبيل المثال، هي مجموعة الهيدروكسيل(OH –) مرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون مهجنة من نوع sp^3. وسنحاول في هذا الفصل إعطاء لمحة موجزة عن المجموعات الوظيفية المهمة، والتعرض بشكل مبسط للتسمية والخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية، أما التفاصيل فستترك لمقررات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية.

١-١٢ المجموعة الفعالة Functional Group:

يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب. فعلى سبيل المثال فإن كلا من المركبات أ ،ب،ج يحتوى مجموعة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ المميزة الألدهيدات . لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :

(أ) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}OH$ (حمض كربوكسيلي)

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[H]} CH_3CH_2OH$ (غول)

(ب) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2COOH$ (حمض كربوكسيلي)

$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[H]} CH_3CH_2CH_2OH$ (كحول)

(ج) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2COOH$ (حمض كربوكسيلي)

$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[H]} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (كحول)

وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعا تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الألدهيد (CHO-) المشتركة في تركيبها بغض

النظر عن بقية الجزيء . وعليه فإن المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي، ووفقا لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة. وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعات فعالة معينة، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية و كذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذا المركب. ويبين جدول (١- ١) أهم المجموعات الفعالة.

جدول (١- ١): المجموعات الفعالة

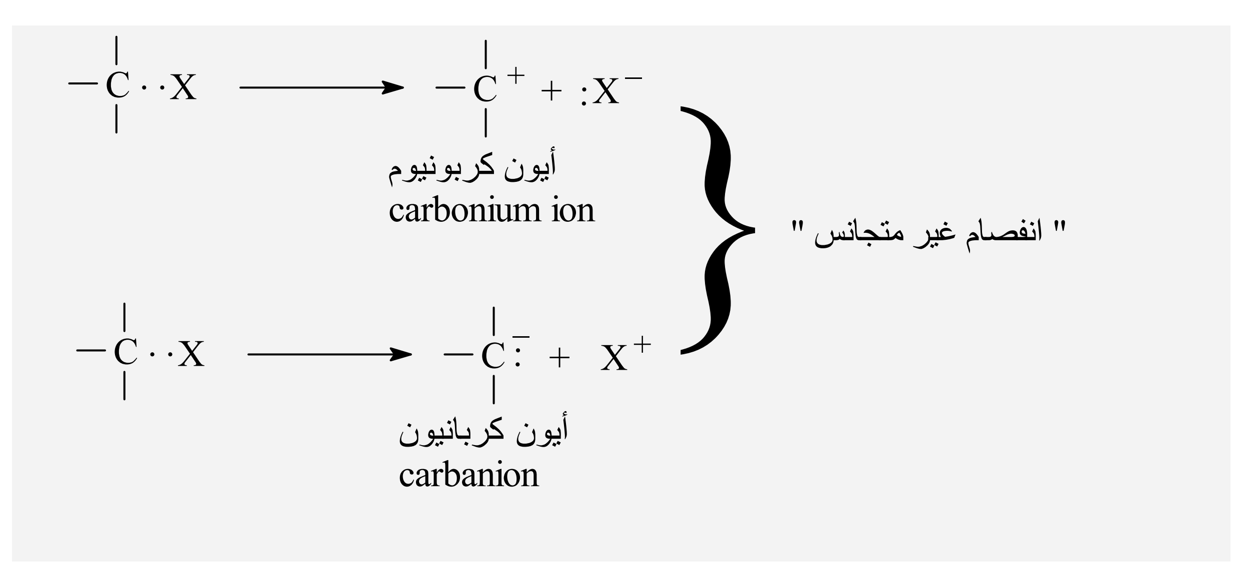
الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة	اسم المجموعة الفعالة	أمثلة
$>C=C<$	الألكينات	$H_2C=CH_2$
(حلقة بنزين)	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	(حلقة بنزين)
$-C\equiv C-$	الألكاينات	$H-C\equiv C-H$
$-\overset{X}{\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}}-$ (X = I, Br, Cl , F)	الهاليدات العضوية	CH_3I , C_6H_5Br (بروموبنزين)
$-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-OH$	الكحولات	CH_3CH_2OH
$-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-O-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-$	الإيثرات	CH_3-O-CH_3
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$	الألدهيدات	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$
$-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\underset{\vert}{\overset{\vert}{C}}-$	الكيتونات	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	الحموض الكربوكسيلية	$H-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$

$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-Y$ (Y = Cl ,OR, NR_2 ,...)	مشتقات الحموض الكربوكسيلية	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OCH_3$
$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-\overset{\mid}{N}-$	الأمينات	CH_3NH_2 , $CH_3\overset{CH_3}{\overset{\mid}{N}H}$
$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-C\equiv N$	النيتريلات	CH_3CN
$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-\overset{O}{\overset{\parallel}{N}}-O^-$	مركبات نيترو	CH_3NO_2 , $C_6H_5NO_2$
$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}-SH$	الثيولات	CH_3SH

١- ٣ تفاعلات المواد العضوية:

إن تفاعلات المواد العضوية ليست سوى انفصام (فك) روابط وتكون روابط أخرى جديدة. والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين. وقد يحدث انفصام بشكل متجانس "hemolytic " حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بإلكترون، أو بشكل غير متجانس " heterolytic " حيث تحتفظ إحدى الذرتين بإلكتروني الرابطة. ولتوضيح ذلك دعنا نلق نظرة على الاحتمالات المتوقعة من انفصام الرابطة بين ذرةX وذرة كربون.

$$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}:X \longrightarrow \underset{\text{جذر حر}}{-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}\cdot} + \cdot X$$ " أنفصام متجانس "



ويحتاج انفصام الرابطة إلى طاقة، كما أن تكوينها ينتج عنة طاقة. وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية. هذا وتختلف كمية طاقة انفصام الرابط باختلاف الروابط وكذا تختلف كمية الطاقة الذي تنتج عن تكوين الروابط.

ويتحدد نوع الانفصام وفقًا للسالبية الكهربية للذرات المرتبطة، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربية مقاربة لنظيرها في الكربون، عندئذ نتوقع أن يحدث انفصام متجانس. أما لو كانت السالبية الكهربية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X اقل سالبية كهربية من الكربون. وتنشا الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الإلكترونات اقل من ذرة X. وعن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة. وحيث إن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة. هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذورا حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة، ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية Electrophiles (E^+) وكواشف نيكلوفيلية (Nu^-) Nucleophiles على التوالي. وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروفيلي بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الإلكترونات (يفتقر للشحنة السالية) أي انه حمض لويس . ويمكن أن يكون موجبا أو متعادلا مثل:

$$H^+ , Br^+ , NO_2^+ , BF_3 , AlCl_3$$

أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لدية القدرة على إعطاء الإلكترونات (غني بالإلكترونات) أي أنه قاعدة لويس. ويمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل:

$H\ddot{O}:^{-}$, $R\ddot{O}:^{-}$, $R\ddot{S}:^{-}$, $CN:^{-}$, $H_2\ddot{O}:$, $R_2N:$

إن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل ، ووفقا لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاث أقسام رئيسية :

١- **تفاعلات الإستبدال أو الإحلال substitution**، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

(تفاعل استبدال)

٢- **تفاعلات الإضافة addition**: يشتمل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزى مشبعاً.

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br$$

(تفاعل إضافة)

٣- **تفاعلات الانتزاع (الحذف) elimination**، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزيء).

$$CH_3CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O + NaBr$$

(تفاعل انتزاع)

أسئلة

س١: اذكر اسم المجموعة الفعالة في المركبات التالية:

أ - $CH_3C(=O)-N(CH_3)_2$

ب - (حلقة خماسية مشبعة تحتوي على ذرة O)

ج - (حلقة بنزين متصلة بـ CH_2OH)

د - $(CH_3)_4Pb$ (ذرة Pb مرتبطة بأربع مجموعات CH_3)

هـ - (حلقة سداسية بها رابطة ثنائية واحدة)

و - CH_3CH_2F

ح - $CH_3OCH_2CH_2C(=O)-H$

س٢: أي الكواشف التالية يعتبر إلكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي، ولماذا ؟

$CH_3CH_2^+$, $ZnCl_2$, F^- , $CH_3CH_2^-$, CH_3OH , CH_3SH , CH_3NH_2

س٣: ما نوع كل من التفاعلات التالية:

a) - $CH_3-C(=O)-H + CH_3MgI \longrightarrow CH_3CH(OMgI)CH_3$

b) - $CH_3CH_2I + NaSH \longrightarrow CH_3CH_2SH + NaI$

c) - $CH_2=CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3CH(Cl)CH_3$

اجابة الاسئلة ٤- ١

ج١:

ا- أميد ج- كحول هـ- إلكين ح- إلدهيد

ج٢:

CH_3NH_2 : نيوكليوفيل وذلك لوجود زوج الكتروني حر على النيتروجين.

CH_3OH : نيكليو فيل وذلك لوجود زوجين حرين على ذرة الأكسجين.

F^- : نيكليوفيل لوجود شحنة سالبة.

$ZnCl_2$: إلكتروفيل لأنه حامض لويس .

ج٣: التفاعل الثاني يعتبر تفاعل استبدال.

التفاعل الثالث يعتبر تفاعل إضافية.

أساسيات الكيمياء العضوية

المركبات الهيدروكربونات

المركبات الهيدروكربونات

٢

الجدارة:

دراسة الهيدروكربونات والتي تشمل الألكانات والألكينات والألكاينات من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على :-

١. تسمية أغلب المركبات الهيدروكربونية.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الهيدروكربونات.
٣. الإلمام بالخواص الفيزيائية للهيدروكربون لتمثل حالة المادة (صلبة ، سائلة ، غازية)، درجات الغليان والانصهار.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٨٥٪.

الوقت المتوقع للمتدرب:

٨ ساعات.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. نماذج فراغية للمركبات العضوية.
٣. عينات لبعض المواد المراد دراستها.
٤. مختبر.

متطلبات الجدارة :

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة .

٢- ١ المقدمة:

هي مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين فقط ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسيين:

أولا- هيدروكربونات اليفاتية:

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الاليفاتية إلى مجموعتين، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون – الكربون التي تتضمنها. وهاتان المجموعتان هما:

أ. **الهيدروكربونات المشبعة** saturated، وتحتوي على روابط كربون – كربون مفردة فقط وتسمى الكانات alkanes مثل CH_3-CH_3 Ethane

ب. **الهيدروكربونات غير مشبعة** unsaturated، وتحتوي على روابط كربون- كربون متعددة، وتشمل:

١- **الألكينات** alkenes، التي تحتوي على روابط كربون – كربون مزدوجة (C=C)، والألكاينات alkynes التي تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية ($C\equiv C$)، والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد ، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيا .

٢- **الهيدروكربونات الأروماتية العطرية** Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته، و الهيدروكربونات المتعددة الحلقة كالنفثالين $C_{10}H_8$وغيرها.

٢- ٢ الألكانات Alkanes:

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة، أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين، وتوجد في الغاز الطبيعي والبترول، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحلل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحيانا البرافينات.

الصيغة الجزيئية العامة

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية: C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب (n = ١،٢،٣،٤ ، ....إلخ) ويدل (n) على عدد ذرات الكربون. وتبين الصيغة الجزيئية هذه

أن هذه المركبات مشبعة، ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين او أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون.

٢- ٢- ١ تسمية الألكانات:

إن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (ane-) ، الألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (ane-) ، وفيما يلي جدول (٢- ١) يوضح ذلك

جدول(٢- ١) تسمية الألكينات

n	اسم المركب	الصيغة
1 methane	ميثان	CH_4
2 ethane	إيثان	CH_3CH_3
3 propane	بروبان	$CH_3CH_2CH_3$
4 butane	بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5 pentane	بنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6 hexane	هكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7 heptane	هبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8 octane	أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9 nonane	نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10 decane	ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene، ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية:

المثال الأول : Butane C_4H_{10}

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

أيزو- بيوتان Isobutane

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

n-Butane بيوتان عادي

المثال الثاني: Pentane C_5H_{12}

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

بنتان - نيو

Neopentane

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

بنتان – عادي

N-pentane

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

بنتان – أيزو

Isopentane

مجموعة الألكيل (-R) Alkyl Group :

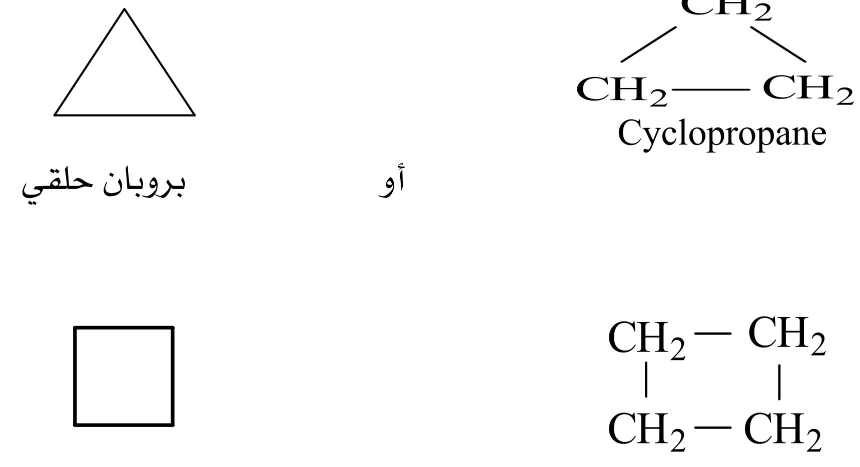
مجموعة الألكيل (-R) عبارة عن الكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة -CH_3 methyl ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة اثيل (-CH_3CH_2) Ethyl. ويبين الجدول (2-2) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية

الجدول رقم ٢- ١٠ أسماء مجموعات الألكيل الشائعة .

الألكان	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	اسم مجموعة الألكيل
Methane CH_4	CH_3 -	Methyl
Ethane CH_3CH_3	CH_3CH_2-	Ethyl
Propane $CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2$-	N-Propyl
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-Butane	CH_3-CH(–)-CH_3 $CH_3CH_2CH_2CH_2$- CH_3CH(–)CH_2CH_3	Isopropyl n-Butyl sec- Butyl
$CH_3CH(CH_3)CH_3$ Isobutane	$CH_3CH(CH_3)CH_2$– $CH_3C(CH_3)_2$–	Isobutyl Tert-butyl

تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes :

وتسمي بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة:



أو بنتان حلقي

Cyclobutane

CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 (ring)

Cyclopentane

بيوتان حلقي

CH_2CH_3

Ethylcyclobutane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة و التطبيقية ، التى تعرف بقواعد : IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry.

وهذه القواعد هي :

١) تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعا أو بدائل.

٢) ترقم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع اقل عدد من الأرقام. ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعا بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيرا اسم المركب الأساسي، ويختم الاسم بالمقطع ane ليدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي:

1 2 3 4 5 6

$CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_3$

(on C3:) CH_2CH_3

3-Ethyl hexane

إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسية، تستخدم المقاطع di، tri، tetra ، penta وهكذا تدل على التكرار أي اثنين ، ثلاثة ، أربعة أو خمسة ......إلخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة، وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي :

$$\underset{5}{CH_3}-\underset{4}{CH}(CH_3)-\underset{3}{CH_2}-\underset{2}{C}(CH_3)_2-\underset{1}{CH_3}$$

2-2-4-Trimethylpentane

إذا اتصلت عدة بدائل الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقا لنظام الترتيب الأبجدي مثال :

$$\underset{8}{CH_3}-\underset{7}{CH_2}-\underset{6}{CH_2}-\underset{5}{CH}(CH_2CH_2CH_3)-\underset{4}{CH}(CH_3)-\underset{3}{C}(CH_2CH_3)_2-\underset{2}{CH_2}-\underset{1}{CH_3}$$

3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي :

$$\underset{7}{CH_3}-\underset{6}{CH_2}-\underset{5}{CH}(CH_3)-\underset{4}{CH_2}-\underset{3}{CH}(CH_2CH_3)-\underset{2}{CH_2}-\underset{1}{CH_3}$$

3-Ethyl-5-Methylheptane

إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة الكيلية ذات فروع أخرى متشبعة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركبا قائما بذاته، إلا انه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane)، كما انه يتم ترقيمه ابتداء من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي:

```
                      CH3 CH3
                   1'  |  2'|
                      CH — CH — CH3
                3      |
CH3 — CH2 — CH — CH — CH2 — CH2 — CH2 — CH3
 1     2     |    4   5|    6     7     8
            CH2       CH2CH3
             |
            CH3
```

3-Ethyl-4(1',2',Dimethylpropyl) nonane

إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل مجاميع البدائل (المجموعة) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريقة الحروف الأبجدية. ويوضح الجدول التالي أسماء لبعض البدائل المجموعة) غير الالكيلية:

NO_2 :	Nitro	F:	Fluoro
NH_2:	Amino	Cl :	Chloro
CN :	Cyano	Br :	Bromo
		I :	Iodo

مثال :

```
              Br
  5    4      |    2     1
CH3CHCHCH2CH3
        |   3    |
      CH3      Cl
```

3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعة فإن البادئة iso- وكذلك البادئة neo- تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي tert- و sec- وكذلك di و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية .

٢- ٢- ٢ الخواص الفيزيائية الألكانات:

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى، فالألكانات من C_1 إلى C_4 غازات عند درجات الحرارة العادية، أما الألكانات من C_5 إلى C_{17} فتكون سائلة، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في الحالة الصلبة. أما فيما يتعلق في الذائبية، فإن الألكانات لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن (المثل يذيب المثل) والألكانات اقل كثافة من الماء، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها.

٢- ٢- ٣ الخواص الكيميائية للألكانات:

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائيا، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البرافينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسية فهي:

١- الاحتراق combustion :

تتفاعل الألكانات شانها في ذلك شان معظم المركبات العضوية – مع كمية كافية من الأكسجين لإعطاء ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء. إضافة إلى كمية من الطاقة.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \text{طاقة}$$

٢- الهلجنة Halogenation:

تتفاعل الألكانات (والالكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم، كما في الأمثلة التالية:

مثال (١):

$$\text{cyclopentane} + Br_2 \xrightarrow{\triangle} \text{C}_5\text{H}_9\text{Br} + HBr$$

Bromocyclopentane

مثال (٢):

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} H_3C-Cl + HCl$$

Chloromethane

$$CH_3-Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$

Dicarbomethane

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl$$

Chloroform

hν

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl$$

Carbontetrachloride

ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها:

أ. اختزال (هدرجة) الألكينات.

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي الكانات.

$$>C=C< \xrightarrow[\text{ضغط}]{H_2\ /Pt\ ,Pd\ \text{أو}\ Ni} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-$$

Alkene | Alkane

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{H_2\ ,\ Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$$

1- Hexene | n- Hexane

ب. تفاعل جرينارد:

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل، في وجود الإيثر الجاف كمذيب، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents. تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية.

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RMgX$$

Alkyl halide | Alkyl magnesium halide

يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.

$$R\text{-}MgX + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OH)X$$

$$RMgX + CH_3OH \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OCH_3)X$$

$$CH_3CH_2CH(Br)CH_3 + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2CH(MgBr)CH_3$$

$$CH_3CH_2CH(MgBr)CH_3 \xrightarrow{H_2O} Mg(OH)Br + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

ج. تفاعل فورتز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة.

$$2R - X + 2\ Na \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{R - R} + 2\ NaX$$

$$2\ CH_3\ CH_2\ Cl + 2\ Na \longrightarrow CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_3$$

د. استخدام مركبات النحاس والليثيوم:

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين الكيليتين متماثلين أو مختلفين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي الكيل النحاس، Lithium dialkyl copper (R_2CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :

$$(CH_3\ CH_2)_2\ CuLi + CH_3\ CH_2\ CH_2\ Br \longrightarrow$$

$$CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_3 + CH_3\ CH_2\ Cu + LiBr$$

هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية:

$$CH_3\,CH_2\,Cl + Li \longrightarrow CH_3\,CH_2\,Li$$

$$2\,CH_3\,CH_2\,Li + CuI \longrightarrow (CH_3\,CH_2)_2\,CuLi + LiI$$

٢- ٢- ٤ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها:

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسين للألكانات، والهيدروكربونات بشكل عام. إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪من الغاز الطبيعي، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان. أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة، وتشكل الهيدروكربونات معظمها.

ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining. إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك.

٢- ٣ الألكينات alkenes:

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون مزدوجة (C=C)، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n}، وللالكينات الحلقية C_nH_{2n-2} وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإثيلين C_2H_4.

```
H       120        H
  \   <-.        /
    C   =   C
  /           \
H               H
```

٢- ٣- ١ تسمية الألكينات:

أ. التسمية الشائعة:

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع ane– الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع ylene– ليصبح المركب الكيلين، كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول (2-3-1) يوضح طريقة تسمية الألكينات الشائعة.

الألكان Alkane	الإلكين Alkene
Ethane CH_3CH_3	Ethylene $CH_2{=}CH_2$
Propane $CH_3CH_2CH_3$ n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$	Propylene $CH_3\text{-}CH{=}CH_2$ Butylene $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ 2-Butylene $CH_3CH{=}CHCH_3$
Isobutane $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	Isobutylene $CH_3-C(CH_3){=}CH_2$

هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $CH_2{=}CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة – $CH{=}CH_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي:

$CH_2 = CH-Cl$ Vinyl Chloride

$CH_2 = CH-Br$ Vinyl bromide

$CH_2 = CH-C_6H_{11}$ Vinyl Cyclohexane

أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $CH_3CH{=}CH_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال:

$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2CH = CH_2$$

Allyl Choride

ب. التسمية النظامية IUPAC:

عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعا لذلك صعوبة تسميتها، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية **IUPAC** (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية:

٣) تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).

٤) لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية ane– الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية – ene.

٥) ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها.

حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين، فإنه يتم اختيار اقل الرقمين عددا ليدل على مكان الرابطة، كما يتضح من المثال التالي:

$$\overset{5}{C}H_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{4}{C}}}H\text{-}\overset{3}{C}H = \overset{2}{C}H\text{-}\overset{1}{C}H_3$$

4- Methyl - 2- Pentene

أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة:

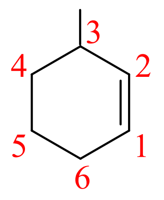
$CH_2 = CH_2$	$CH_3\text{-}CH = CH_2$	$CH_3CH_2CH = CH_2$
Ethene	Propene	1-Butene

$CH_2-CH = CH_2$
$|$
Cl

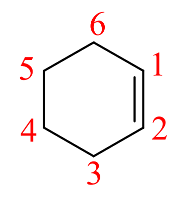
3-Chloro -l- Propene

2-Ethyl-1-Butene

تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة ، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم. وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام.

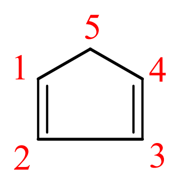


3-Methylcyclohexene
(وليس 6-Methylcyclohexene)



Cyclohexene
(وليس 1-Cyclohexene)

تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ...... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع ene– مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة.



1,3-Cyclopentadiene

$\overset{5}{CH_2} = \overset{4}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{C}-CH_2CH_3$
$\qquad\qquad\qquad \| $
$\qquad\qquad\qquad {}^{1}CH_2$

2-Ethyl,1,4-Pentadiene

1,3,6-Heptatriene

إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة

التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :

CH_3 H
C=C
H CH_3
trans-2-butene

CH_3 CH_3
C= C
H H
Cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه، يسمى المركب (cis – سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ مْ ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ مْ .

٢- ٣- ٢ الخواص الفيزيائية للألكينات:

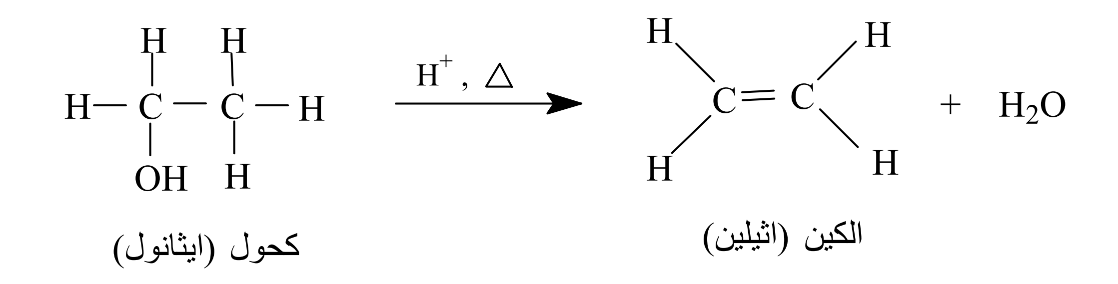
لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي، في درجات غليانها وذائبيتها ، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأيثر ورابع كالوريد الكربون، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات، وهو أن الألكينات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض.

٢- ٣- ٣طرق تحضير الألكينات:

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

٦) انتزاع الماء من الكحول:

عند تسخين الأخير، بوجود كمية قليلة من حمض +H، واكثر الحموض استعمالا في هذا المضمار هي حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الفسفور H_3PO_4.



وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين، فإن الإلكين الأكثر استبدالا (الإلكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة اكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس، كما المثال التالي:

$$CH_2(H) - CH(OH) - CH(H)CH_3 \xrightarrow{H^+, \triangle} CH_3\text{-}CH = CHCH_3 \;(\text{2-Butene}) + CH_2 = CHCH_2CH_3 \;(\text{1-Butene}) + H_2O$$

2-Butanol

٧) انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الإلكيل:

يتم نزع جزيء HX (X= Cl, Br , I) من هاليدالالكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH .

$$CH_2(H) - CH_2(Cl) \xrightarrow[\triangle]{KOH / \text{كحول}} CH_2 = CH_2 + K^+ + Cl^- + H_2O$$

كلورو ايثان — اثيلين

وإذا أدى انتزاع هاليدالهيدروجين إلى تكوين ناتجين، فإن الإلكين الأكثر استبدالاً بمجموعات الألكيل هو الناتج الرئيس، كما في الكحولات، والمثال التالي يوضح ذلك:

$$\underset{\text{H}}{\overset{|}{CH_2}} - \underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH}} - \underset{\text{H}}{\overset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow[\triangle]{KOH\ /\ \text{كحول}} CH_3 - CH = CH - CH_3 + K^+$$

٢- برومو بيوتان

٢- بيوتين (ناتج رئيس)

$$+ \quad CH_2 = CHCH_2CH_3 \ + Br^- + H_2o$$

١- بيوتين (ناتج فرعى)

١. ضافة حمض الكبريتيك المركزH2SO4 البارد:

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينبة، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات و الإلكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \ \text{مركز} \longrightarrow \underset{\text{H}}{\overset{|}{CH_2}} - \underset{OSO_3H}{\overset{|}{CH_2}}$$

كبريتات الايثيل الهيدروجينية

٢. البلمرة Polymerization:

تضاف جزيئات الإلكين إلى بعض – وتحت ظروف معينة – لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى مبلمرات polymers. وللمبلمرات استعمالات كثيرة جدا لا يتسع المجال للتحدث عنها، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال.

ثانيا : تحضير الألكينات في الصناعة :

يحضر الايثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفثا Naphtha fraction الناتجة من تقطير البترول، وهذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤- ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠- ٩٠٠ مْ ، والايثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .

يحضـر الايثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية.

يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود ($Cr_2O_3+Al_2O_3$) كعامل مساعد، وكذلك من التقطيرالبترولي.

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[700c^{\circ}]{Cr_2O_3 + Al_2O_3} CH_2 = CHCH_3$$

إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl ,Br, I):

$$>C=C< \; + \; HX \longrightarrow -\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

هاليد الكيل

$$CH_2{=}CH_2 \; + \; HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl$$

كلورو ايثان (كلوريد اثيل)

وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة، التي تحمل اكبر عدد من ذرات الهيدروجين، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.

$$CH_2 = CHCH_3 + HCl \longrightarrow \underset{H}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

بروبين ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ٢- كلوروبروبان

إضافة الماء Hydration :

يضاف الماء إلى الإلكين بوجود كمية قليلة من الحمض H^+ لإعطاء الكحول. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.

$$CH_2 = CHCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{|}{CH_2}\!-\!\underset{|}{CH}\!-\!CH_3 \quad (H \text{ on } CH_2,\ OH \text{ on } CH)$$

بروبين　　　　٢- بروبانول

٢- ٣- ٤ تفاعلات الألكينات:

التفاعل الرئيس للالكينات هو تفاعل الإضافة، لأنها مركبات غير مشبعة. وتتم الإضافة إلى الرابطة. ومن أهم تلك التفاعلات ما يلي:

١. الهدرجة Hydrogenation:

يضاف الهيدروجين إلى الإلكين بوجود Pt أو Niأو Pd (عوامل حفازة) Catalysts لإعطاء الإلكان .

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt\ or\ Ni} CH_3\,CH_3$$

اثيلين　　　　إيثان

وفي هذا التفاعل، تضاف ذرة هيدروجين إلى إحدى ذرتي الرابطة المزدوجة، وتضاف ذرة الهيدروجين الأخرى إلى الطرف الأخر من الرابطة المزدوجة

٢. الهلجنة Halogenations:

يضاف الكلور أو البروم المذاب في مذيب خامل إلى الإلكين لإعطاء ثنائي كلور أو ثنائي برومو الكان.

$$>C = C< \; + \; X_2 / CCl_4 \longrightarrow -\underset{X}{\overset{|}{C}}-\underset{X}{\overset{|}{C}}-$$

$$(X = Cl\ ,\ Br)$$

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 / CCl_4 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2} - \underset{Br}{CH_2}$$

ويستعمل تفاعل البروم مع الإلكين للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافته إلى الكين .

٢- ٤ الألكاينات Alkynes:

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية (-C≡C-). والصيغة الجزيئية للألكانات هي C_nH_{2n-2}، وأبسط الألكاينات المعروفة هو غاز الأستيلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزي خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأستيلين مع الأكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ مْ ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأستيلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء.

$$3C + CaO \xrightarrow{2500\ ^oC} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

٢- ٤- ١تسمية الألكاينات:

يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية(اي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكايني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكاينات إلا أن النهاية yne– تحل محل النهاية ene–كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$HC{\equiv}CH \qquad CH_3C{\equiv}CH \qquad CH_3CH_2C{\equiv}CH$$

تسمية شائعة	Ethyl acetylene	Methyl acetylene	Acetylene
تسمية نظامية	1- Butyne	Propyne	Ethyne

أمثلة على التسمية النظامية IUPAC:

$$CH_3C\equiv CCH_3$$

2-Butyne

$$CH_3\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}-C\equiv C-CH_2\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_3$$

3-Chloro-2,7-dimethyl-4-octyne

$$CH\equiv C-C\equiv CH$$

1,3-Butadiyne

وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين، فإن الرابطة الثنائية تأخذ اقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي yne– مسبوقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية، وهذا يأتي مسبوقا بالاسم الدال على وجود alkene.

$$HC\equiv C-CH_2-CH=CH_2$$

1-Penten-4-yne

وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطع yne–بصفة دائمة.

٢- ٤- ٢ الخواص الفيزيائية للألكاينات:

الألكاينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون. وهي تشبه الألكانات في درجة غليانها، فمثلا تجد أن المركبات من

C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات، والمركبات من C_4إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة.

٢- ٤- ٣ تحضير الألكاينات :

تحضر الألكاينات مخبريا بعدة طرق من هذة الطرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي:

١. **نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد :** Dehydrohalgenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :

$$CH_3CH(Br)-CH(Br)-H \xrightarrow[EtOH]{KOH} [\,CH_3CH=C(Br)-H\,]$$

1,2-Dibromopropane → Allylbromide

$$[\,CH_3CH=C(Br)-H\,] \xrightarrow{NaNH_2\,/\,\triangle} CH_3-C\equiv C-H$$

Propyne

٢. **من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها:**

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :

$$HC\equiv C^-Na^+ + CH_3Br \xrightarrow{liq\ NH_3} HC\equiv C-CH_3 + NaBr$$

$$HC\equiv C^-Na^+ + CH_3CH_2I \xrightarrow{liq\ NH_3} HC\equiv C-CH_2CH_3 + NaI$$

$$CH_3-C\equiv C^-Na^+ + CH_3CH_2Br \xrightarrow{liq\ NH_3} CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 + NaBr$$

Sodium propynide

ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية او الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكاينات:

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكاينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية، واهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي :

١- **طريقة التكسير الحراري للميثان:** في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2HC{\equiv}CH + 2CO\uparrow + 10H_2\uparrow$$

٢- **من كربونات الكالسيوم:** يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى اقل تكلفة واكثر ملاءمة، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي ، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية :

$$\underset{\text{Calcium carbonate}}{CaCO_3} \xrightarrow{\triangle} CaO + CO_2$$

$$CaO + \underset{\text{Coke}}{3C} \xrightarrow{2500} \underset{\text{Calcium carbide}}{CaC_2} + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \xrightarrow{25^\circ C} \underset{\text{Acetylene}}{HC{\equiv}CH} + Ca(OH)_2$$

٢- ٤- ٥ تفاعلات الألكاينات:

تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين:

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات.
هذا وتتأكسد الألكاينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يتبين من خلال التفاعلات التالية:

١. إضافة الهيدروجين:

عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين او البلاديوم او النيكل، فإنه يتكون الالكان المطابق.

$$R-C\equiv C-R + H_2 \xrightarrow{\text{Pd or Ni}} \underset{H}{\overset{R}{}}C=C\underset{H}{\overset{R}{}} \xrightarrow{H_2\backslash Ni} RCH_2CH_2R$$

وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل بورايد-Ni-B_2 او البلاديوم مع أسيتات الرصاص $Pd + Pb(OAc)_4$ أو عامل ليندلر Linders catalyst $Pd/CaCO_3$).

٢. اضافة الهالوجين:

تتفاعل الألكاينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية الكينات ثنائية وباستمرار التفاعل فإنه ينتج الكانات رباعية الهاليد كما يلي :

$$CH_3-C\equiv C-CH_3+Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{C}=\overset{Cl}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CH_3$$

1,1,2,2-Tetrachlorobutane

٣. إضافة هاليدات الهيدروجين:

تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الالكاين يتكون في البداية هاليد الإلكين وباستمرار التفاعل يتكون الكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعا على ذرة كربون واحدة.

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_3C(Cl)=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-C(Cl)_2-CH_3$$

2,2-Dichloropropane

٤. إضافة الماء:

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد، وعند الإضافة يتكون إينول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدهيد.

$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} H_2C=CH(OH) \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-H$$

Enol　　　Acetaldehyde

$$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3-C(OH)=CH_2 \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-CH_3$$

Acetone

٥. أكسدة الألكاينات:

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية:

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[2)H_2O\,/\,OH^-]{1)KMnO_4\,/OH^-} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$$

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[2)\,100^\circ C\,/\,H^+]{1)KMnO_4\,/OH^-} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[2)H_2O\,/Zn\ Or\ H_2O_2]{1)O_3} RCOOH + R'COOH$$

٢- ٤- ٦ أهمية المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية

تعتبر المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية على درجة كبيرة من الأهمية الصناعية والطبية. فمثلا تدخل بعض المركبات ذات الروابط الثنائية في انتاج مواد بلاستيكية عديدة كالبولي إيثلين والبولي برويلين وبولي فاينيل كلورايد (PVC) وفي صناعة المطاط كالبولي ايزوبرين كما توجد الروابط الثنائية ضمن تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين A والعقاقير الطبية كالتاموكسيفين المضاد لسرطان الثدي.

تدخل الروابط الثلاثية في تركيب كثير من العقاقير الطبية مثل حبوب منع الحمل أو العقاقير المختلفة لضغط الدم مثل باراقلين Payragyline.

2-5 أسئلة وإجابة بعضها

س١ - اذكر اسم المركبات التالية حسب طريقة أيوباك IUPAC للتسمية:

أ - $CH_3-C(CH_3)_2CH_3$

ب - $CH_3CHCHCHCH_3$ (مع Br و Cl و CH_3 على ذرات الكربون الثانية والثالثة والرابعة)

جـ - حلقة هكسان عليها CH_3 و C_2H_5

د - $CH_3CH_2CH_2-C=CH_2$ (مع حلقة بنتان على ذرة الكربون C)

هـ - $(CH_3)_2CH-C\equiv CH$

و - (صيغة هيكلية لسلسلة من ستة كربونات فيها رابطتان ثنائيتان)

ز - $CH_3-C(CH_3)=C(Br)-CH_3$

س٢ – اكتب الشكل البنائي لكل من المركبات التالية:

أ - 2,3-dimethylbutane ب - 2-bromo-2-methyloctane

جـ - 1,1-dimethylcyclohexane د - 2-chloro-3-methyl-2-pentene

هـ - 2,3Dimethyl-1,4-cyclohexadiene و - 2,2-Dibromo-3-hexyne

س٣ – اكتب معادلة تفاعل متوازنة تبين فيها احتراق المركب C_6H_{14} بفائض من الأكسجين ؟

س٤ – لماذا الألكانات و الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء ؟

س٥ – أكمل المعادلات التالية:

أ - $CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon}$

ب - $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow$

جـ - $CH_3CH_2Cl + Na \longrightarrow$

د- $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H+,\Delta}$

هـ - $CH{=}CH_3CH \xrightarrow{Pt\ or\ Ni\ /\ H_2}$

و - $CH_3CH=CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$

ز - (1-methylcyclohexene) $+ Cl_2 \xrightarrow{CCl_4}$

ح - $CH_3CH(Br)-CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[EtOH]{KOH} \xrightarrow{NaNH_2\ /\ \Delta}$

ط - $CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2Cl_2 \longrightarrow$

ي - $CH_3-C\equiv CH - H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg\,SO_4}$

س٦ – مبتدأ بالإيثانول ، كيف يمكن أن تحضر ما يلي :

i) CH_3CH_3 ii) CH_3CH_2Cl iii) $CH_2 = CH_2$

س٧ – أكتب الصيغة البنائية للمركبات الناتجة من تفاعل كل من:

3-Bromo-1-pentyne ,4-Methyl-2-hexene

مع الكواشف التالية:

H_2 , Br_2/H_2O , H_2O/H^+ , HCl

إجابة بعض الاسئلة ٥- ٢

ج١:

١. ا- 2,2- Dimethyl Propane

٢. جـ- 3-Ethyl-1-Methyl cyclohexane

٣. هـ- 3-Methyl -1- butyne

ز- 2- Bromo -3-Methyl -2- butene

ج٢:

أ)

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

د)

$$CH_3 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2CH_3$$

و)

$$CH_3 - \overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}}} - C \equiv CH_2CH_3$$

ج٤: الألكانات الحلقية لاتذوب في الماء لأنها مركبات غير قطبية.

ج٥:

ب-	١. $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O +$ طاقة
د-	٢. $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+, \Delta} CH_2 = CH_2 + H_2O$
و-	٣. $CH_3 - CH = CH - CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2CH}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}CH_3$

أساسيات الكيمياء العضوية

المركبات الأروماتية

الجدارة:

دراسة الأسس العامة للمركبات الأروماتية مثل الخاصية الأروماتية، والخواص الفيزيائية، والتفاعلات الكيميائية وخصوصاً تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. معرفة نوع المركب العضوي هل هو أروماتي أم غير ذلك.
٢. كتابة صيغ وأسماء المركبات الأروماتية.
٣. الإلمام بالخواص الفيزيائية للمركبات الأروماتية.
٤. تح $CH_2 = CHCH_2CH_3$ديد نوع التفاعلات الأروماتية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٠٪ .

الوقت المتوقع للتدريب:

٤ ساعات.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector .
٢. عينات لبعض المواد المراد دراستها .
٣. مختبر .

متطلبات الجدارة :

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

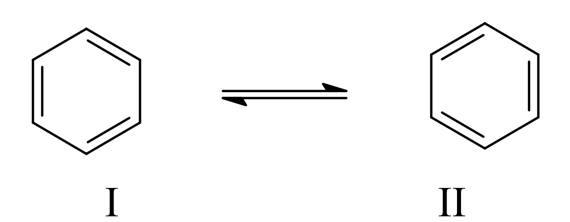
٣- ١ مقدمة:

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموما على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة. قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون و الهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأكسجين والنيتروجين والكبريت.

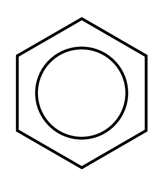
يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل OCH_3 - ، -COOH ، $COOCH_3$ - - - - - - إلخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزئية C_6H_5- إلا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوى على الحلقة نفسها C_6H_5- ، وهذه أما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي.

٣- ٢ تركيب البنزين:

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة. والبنزين جزيء مستو، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة. وجميع روابط كربون – كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ (١٣٩°A) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة C=C (١٣٢ °A)، وأقصر من الرابطة المفردة C-C (١٥٤ °A). وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكيولية Kekule كما يلي:



منتظم ويمثل الشكلان I ، II بنائي رنين . والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنائين I ، II . لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي وبداخله حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير ممركزة أو منتشرة Delocaized



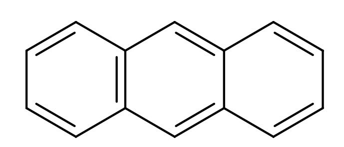
٣-٣ الخاصية الأروماتية :

تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

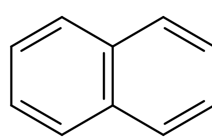
١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل دارات P بشكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر.
٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة.
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.
٤. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث $(n = 0 ,1, 2,3.......)$ فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاث روابط π) تتمشى مع القانون حيث انه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي :

$$(4x1+2) = 6$$

لذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :

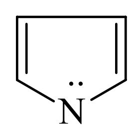


Anthracene
n =3

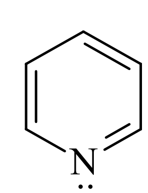


Naphthalene
n =2

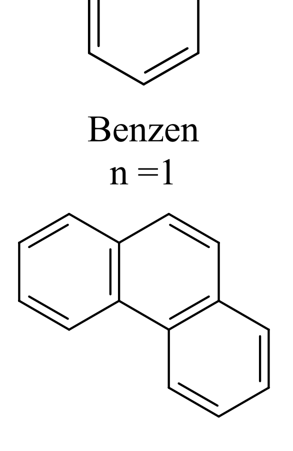
Benzen
n =1

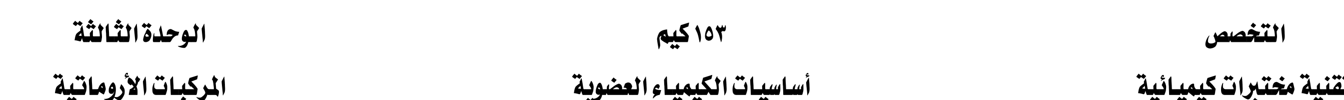


Pyrole
n =1



Pyridine



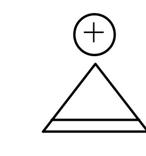


4(1)+2=6 πes

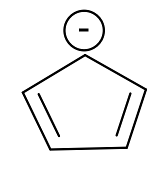
n =1
4(1)+2=6 πes

Phenanthrene

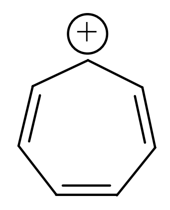
n=3
4(3)+2=14 πes



n = 0
4(0)+2=2 πes

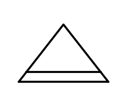


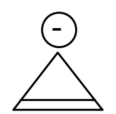
n =1
4(1)+2=6 πes

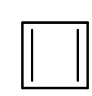


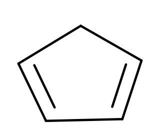
n =1
4(1)+2=6 πes

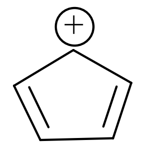
ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية:











٣- ٤ الخواص الفيزيائية للبنزين:

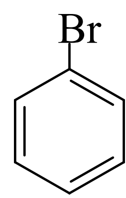
البنزين سائل عديم اللون، ذو رائحة عطرية مميزه . يغلي عند ٨٠ ^{o}م وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٤,٥ ^{o}م وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئا غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبيا أعلى قطبية من الهيدرو كربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π.

٣- ٥ تسمية مشتقات البنزين :

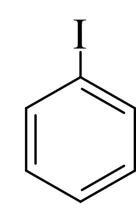
مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي:

١. عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي:

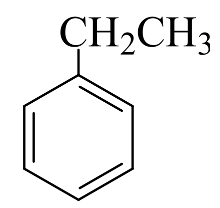
جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولا ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين:



Bromobenzene



Iodobenzene



Ethylbenzene

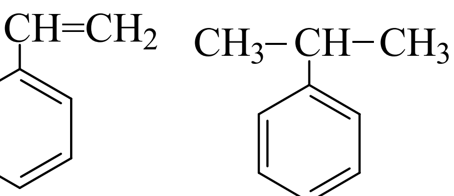
NO_2

Nitrobenzene

وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل:

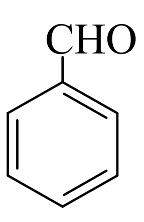
CH_3

Toluene



Styrene

Cumene



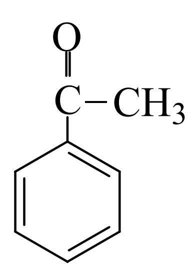
Benzaldehyde

OH

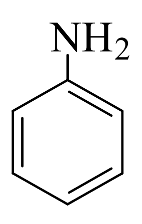
Phenol

COOH

Benzoic acid



Acetopnenone



Aniline

SO_3H

Benzenesulfonic acid

OCH_3

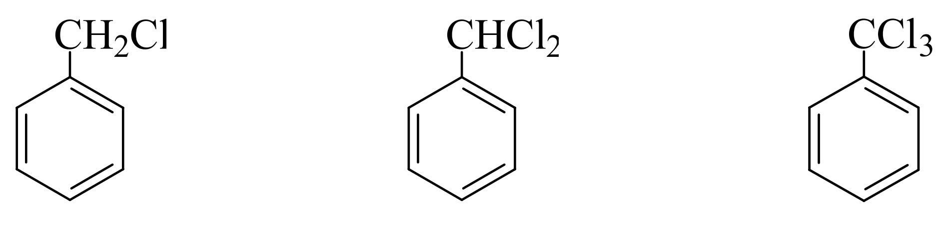
Anisole

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط.



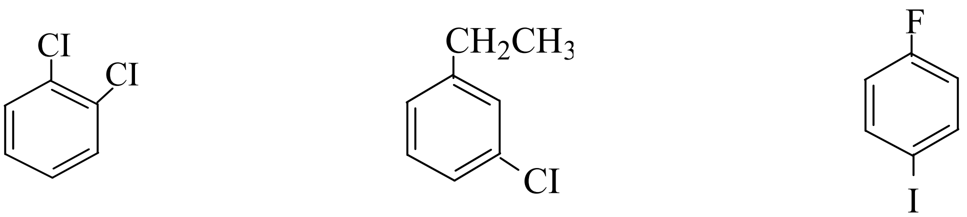
2-Phenylbutane | 2-Phenylethanol

أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التو لوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride | Benzalchloride | Benzotrichloride

٢. عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو ortho (O) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا (para (p. وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية. ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene. أو قد تذكر مجموعة واحدة، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين، كما في الأمثلة التالية:



O-dichlorobenzene | m-chloroethylbenzene | p-fluoroiodobenzene

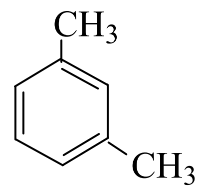
m-nitrotoluene

m-bromobenzoic acid

o-chlorophenol

وفي حالة وجود مجموعتي CH3- فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي:

o-xylene



m-xylene

p-xylene

أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين

1,2,3-trichlorobenzene

وليس

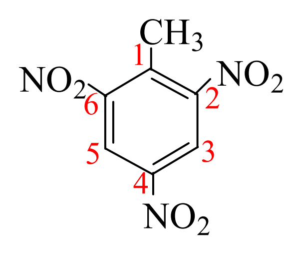
(1,2,6-trichlorobenzene)

3-chloro-5-fluronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

2,4,6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

٣- ٦ مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين، مع غيرة من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها ، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري. وقطران الفحم الناتج من تكثيف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير الإتلافي للفحم في عدم وجود أكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب الالفاتي إلى مركب أروماتي، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[Pt/\ 400^{\circ}\ C]{Al_2O_3-CrO_3/\ 500^{\circ}\ C} C_6H_5CH_3 + 3H_2$$

Toluene

$$\text{Methylcyclopentane}\ (CH_3) \xrightarrow[550^{\circ}\ C]{Al_2O_3-Pt} C_6H_6 + 3H_2$$

Benzene

٣- ٧ تفاعلات المركبات الأروماتية :

هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية ، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة ، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها. **تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين:**

من أهم تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين تفاعلات الهلجنة وتفاعلات الأكسدة ويمكن توضيح هذين التفاعلين كما يلي:

أ. **تفاعلات الهلجنة Halogenation:**

بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الجانبية الألكيلية) لتفاعلات استبدال جذور حرة ، وهى التفاعلات المميزة للالكانات ، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين) ، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة . وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة، فمثلا عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين .

CH_3 (Toluene) — Cl_2 / ضوء / Δ → CH_2Cl (Benzoyl chloride) — Cl_2 / ضوء / Δ → $CHCl_2$ (Benzoal chloride) — Cl_2 / ضوء / Δ → CCl_3 (Benzotrichloride)

Toluene — $Cl_2/FeCl_3$ → o-chlorotoluene + p-chlorotoluene

ب. **أكسدة السلسلة الجانبية:**

بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[K_2Cr_2O_7]{KMnO_4 \text{ or}} C_6H_5COOH$$

Benzoic acid

$$CH_2CH_2CH_3\text{, }CH_3\text{-benzene} \xrightarrow[K_2Cr_2O_7]{KMnO_4 \text{ or}} C_6H_4(COOH)_2 + (CO_2 + H_2O)$$

Phthalic acid
(1,2- benzenedicarboxylic acid)

١. تفاعلات تقع على حلقة البنزين:

أ- هدرجة ألكيلات البنزين:

يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليعطي الكيل سيكلوهكسان . فمثلا يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane .

$$C_6H_5CH_2CH_3 + 3H_2 \xrightarrow[\Delta]{Ni,Pt \text{ or } Pd} C_6H_{11}CH_2CH_3$$

Ethylbenzene → Ethylcyclohexane

ب- الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي:

جزيء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل حفز، إلا أن أيا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين ويعزى ذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال، وهذه لا

تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكتروفيلي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي:

١- ألكلة (فريدل – كرافت) Alkylation

$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

٢- أسيلة (فريدل – كرافت) Acylation

$$C_6H_6 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

٣- الهلجنة Halogenation

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br$$

٤- النيترة Nitroation

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4(conc.)} C_6H_5NO_2$$

٥- السلفنه Sulfonation

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{SO_3} C_6H_5SO_3H$$

٣-٨ الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة. وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها. فمثلا يمكن نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثووبارا nitroanizole . كما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين.

$$C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} o\text{-}O_2NC_6H_4OCH_3 + p\text{-}O_2NC_6H_4OCH_3$$

من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النتريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا – ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$$

من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R^+ ، $CH_3C^+=O$ ، NO_2^+ ، Br^+ ، H^+) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه ، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم علية إحلال المجموعة البديلة الجديدة ، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

١. مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل:

$$-NH_2(-NHR,-NR_2)\ ,-OH > -OR,-NHCOCH_3 > -C_6H_5\ ,-R$$

حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية.

٢. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل الهالوجينات.

(-F,-Cl, - Br)

٣. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع ميتا. وتشمل كلا من المجاميع الأتية:

. $-NO2, -N^{+}(R)3,-C{=}N,COOH(-COOR),-SO_3H,-CHO,-COR$

ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي:

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتزوبنزين، كما يمكن تحضير الأورثو والبارابرومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين.

HNO_3 / H_2SO_4 → NO_2 (nitrobenzene) → Br_2,Fe → m-bromonitobenzene

Br_2,Fe → Br (bromobenzene) → HNO_3 / H_2SO_4 → o-bromonitro benzene (38%) + p-bromonitro benzene (62%)

٣- ٩ التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية:

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية. وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويلة إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك)، كما يمكن تحويل البنزين إلى الكيل بنزين، ثم إلى منظف صناعي وهكذا. هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات). أما بارازايلين فيمكن تحويلة إلى حمض تيرفثاليك، ثم إلى ألياف بولى استر. هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية، كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها.

أسئلة وإجابة بعضها

س١ : اذكر أسماء المركبات التالية:

a) ($CH=CH_2$, Br) b) (COOH, CH_3) c) (CH_3, NO_2)

d) (CH_3, I, I) e) (COOH, Cl, NO_2)

س٢ : ارسم التركيب البنائي لكل من المركبات التالية:

a) 1,3,5-trichloro benzen
b) m-bromotoluene
c) p-bromonitro benzene
d) lsopropyl benzene
e) 4-bromo-2,3-dinitrotoluene
f) m-chloro benzoic acid

س٣: اكمل المعادلات التالية واكتب الصيغ البنائية للنواتج الرئيسية:

$CH(CH_3)_2$ $\xrightarrow[\triangle]{KMnO_4 / OH^-}$

CH_3 $\xrightarrow{Br_2 /hv}$

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$$

$$C_6H_5OC_2H_5 + CH_3CH_2CI \xrightarrow{AICI_3}$$

$$C_6H_5CI + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CI \xrightarrow{AICI_3}$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[HNO_3]{H_2O_3}$$

$$C_6H_6 + CH_3\,CHCI\,CH_3 \xrightarrow{AICI_3}$$

$$C_6H_5CN \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$$

إجابة بعض أسئلة ٨- ٣

ج١:

ا- O-Bromostyrene

د- 3,5- Diiodo toluene

ج٢ :

CH_3 (ring) Br
$CH(CH_3)_2$ (ring)

ج٣:

$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4/OH^-} C_6H_5COOH$

$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$ m-$BrC_6H_4NO_2$ (NO_2, Br)

$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ o-$CH_3C_6H_4NO_2$ + p-$CH_3C_6H_4NO_2$

$C_6H_6 + CH_3\ CHCl\ CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2$

أساسيات الكيمياء العضوية

الهاليدات العضوية

الهاليدات العضوية

٤

الجدارة:

دراسة هاليدات الألكيل العضوية والتعرف عليها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية وأهميتها.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية هاليدات الألكيل العضوية.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير هاليدات الألكيل العضوية.
٣. الإلمام بالخواص الفيزيائية والكيميائية لهاليدات الألكيل العضوية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٨٠٪ .

الوقت المتوقع للمتدرب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة :

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. نماذج فراغية للمركبات العضوية.
٣. مختبر.

متطلبات الجدارة :

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة .

٤- ١ مقدمة :

الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة R - X ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل، وتعبر X عن ذرة هالوجين، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا على الهاليدات الألكيلية فقط .

٤- ٢ تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية :

تنقسم الهاليدات الألكيلية إلى ثلاث أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد، وهي هاليدات الألكيل الأولية وهاليدات الألكيل الثانوية وهاليدات الألكيل الثالثية. هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل Alkyl متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية سترد بين قوسين) ، أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بديلاً) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية :

1° halides — هاليدات أولية

	$CH_3CH_2CH_2Br$	CH_3Cl	
	(n – propyl bromide)	(Methyl chloride)	تسمية شائعة
	1 - Bromopropane	Chloromethane	تسمية نظامية

2° halides — هاليدات ثانوية

$$CH_3-\underset{}{\overset{I}{\overset{|}{C}}}H-CH_3$$
(Isopropyl iodide)
2- Iodopropane

Cyclopentane ring bearing Cl:
(Cyclopentyl chloride)
Chlorocyclopentane

3° halides — هاليدات ثالثية

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{Br}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH=CH_2$$
3-Bromo-3-methyl-1-hexene

$$CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$
(tert-Butyl bromide)

هذا وتتم تسمية بعض من الهاليدات العضوية بأسماء خاصة كما يلي:

$CH_2 = CH - CH_2X$ — Allylhalide

$CH_2 = CHX$ — Vinylhalide

$C_6H_{11}-CH_2X$ — Benzylhalide

عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :

CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
(Carbontetrachloride)	(Chloroform)	(Methylene chloride)
Tetrachloromethane	Trichloromethane	Dichloromethane

$CHBr_3$	CHI_3	$CH_3-CBr_2-CH_2CH_3$
(Bromoform)	(Iodoform)	2,2-Dibromobutane

٤- ٣ الخواص الفيزيائية :

تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزئيات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وجزيئات الماء. هذا وتتميز مركبات البروم واليود (وكذلك الحال في المركبات التي تحمل أكثر من ذرة فلور أو أكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

٤- ٤ تحضير هاليدات الألكيل العضوية :

يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة تم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه يمكن تلخيصها كما يلي:

١. الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

تتم هلجنة ذرات الكربون المشبعة بالكلور أو البروم تحت الظروف المناسبة حيث تُستبدل ذرة الهيدروجين ويتكون الهاليد العضوي.

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[\text{UV or heat}]{Cl_2} CH_3CH_2Cl + HCl + ...$$

ضو او حرارة

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow[\text{UV or } \triangle]{Br_2} \underset{\displaystyle |\atop Br}{CH_2} - CH = CH_2 + HBr$$

٢. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

تتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية:

$$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_3 - \underset{\displaystyle |\atop Cl}{CH} - CH_3$$

وللحصول على ناتج بعكس قاعدة ماركنيكوف يضاف البيروكسيد إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلة التالية :

$$CH_3\text{-}CH = CH_2 \xrightarrow[R\text{-}O\text{-}O\text{-}R]{HBr} CH_3CH_2\underset{\displaystyle |\atop Br}{CH_2}$$

وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي:

$$CH \equiv CH \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_2 = \underset{\displaystyle |\atop Cl}{CH} \xrightarrow[CCl_4]{HCl} CH_3CHCl_2$$

٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل $SOCl_2$ أو هاليدات الفوسفور (PCl_5 , PCl_3 , PBr_3) وفقاً للمعادلات التالية :

$$CH_3(CH_2)_5\,CH_2OH \xrightarrow[ZnCl_2\,/\,150^{\circ}]{HCl} CH_3(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + SOCl_2 \xrightarrow{NR_3} CH_3CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

$$CH_3CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow CH_3CH_2Br + P\,(OH)_3$$

٤- ٥ تفاعلات هاليدات الألكيل:

تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلان يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم... إلخ .

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي **Nucleophilic substitution reactions**

تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تُسَهِّل تفاعلها مع الجزئيات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية ، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية كما يتبين من المعادلة التالية:

□

$$R_3C^{\delta+}\chi^{\delta-} \longrightarrow R_3C\text{-}Nu + \chi^{-}$$

ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

$$\bar{S}R\ ,\ \bar{S}H\ ,\ CH_3NH_2\ ,\ NH_3\ ,\ -O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R\ ,\ \bar{O}R\ ,\bar{O}H$$

$$\ddot{N}(CH_3)_3\ ,\ HN(CH_3)_2\ ,\qquad CN^-\ ,R-C=C^-$$

وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعَّالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[H_2O]{KOH} CH_3CH_2CH_2OH$$

٢. فاعلات الحذف (الانتزاع) Elemination reactions (E)

تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيف نسبيًّا وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق .

$$CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[EtOH\ /\triangle]{KOH\ (Or)\ CH_3CH_2O^-\ Na^+} CH_3-CH=CH_2$$

٣. تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية4-

أ. تكوين مركب جرينارد **Grignard formation**

تتكون مركبات جرينارد من جرَّاء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير .

$$CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow{ether} CH_3CH_2CH_2MgBr$$

تبرز أهمية مركبات جرينارد في تفاعلاتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل الإبوكسيدات والألدهيدات والكيتونات وغيرها ، وذلك لتكوين مركبات أخرى أكبر حجماً .

ب. تكوين مركبات الليثيوم

تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :

$$CH_3CH_2CH_2Br + 2Li \longrightarrow CH_3CH_2CH_2^{-}Li^{+} + LiBr$$

هذه المركبات لها أهمية كبيرة في التحضيرات العضوية كما ورد في تحضير سلاسل الألكانات .

٤- ٦ أهمية الهاليدات العضوية :

تستعمل مركبات الهالوجين العضوية في كثير من مجالات الحياة العملية فهي تستخدم كمبيدات للحشرات مثل .D.D.T .

D.D.T

وتستخدم كمواد عازلة: مثل $-[CF_2-CF_2]_n$ Teflon الذي يستعمل كطلاء في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $-[H_2-CCl_2]_n-$ المستخدمة كأغطية للمقاعد ولفائف الطعام . ومادة بي في سي PVC $-[CH_2-CHCl_2-]_n-$ المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل. ومادة الهالوفورم HCX_3 haloform وكذلك الهالوإيثان مثل $CF_3CHClBr$ ومادة الفريون CCl_2F_2 و CCl_3F المستخدمة كعامل تبريد في الثلاجات والمكيفات، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات الحشرية ومصففات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antibiotics ومضادات للفطريات Antifungus

أسئلة وإجابة بعضها

س ١ : سم المركبات التالية حسب التسمية النظامية أو (IUPAC)

أ) $CH_3\underset{|}{C}H-\underset{|}{C}H-CH_3$ (Br على الكربون الثاني، CH_3 على الكربون الثالث)

ب) حلقة هكسان حلقي بها Br و NO_2

جـ) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ (Cl على الكربون الطرفي)

د) $C_6H_5-CH(Cl)-CH_3$

هـ) $CH_2=CH-CH_2Cl$

س٢ : صنف الهاليدات التالية (1° أو 2° أو 3°)

أ) بروموهكسان حلقي

ب) حلقة بنتان حلقي بها Cl و CH_3 على نفس الكربون

جـ) $CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_3$

س٣ : أكمل المعادلات التالية موضحاً الناتج الرئيس .

أ) $CH_3CH(CH_3)OH \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl}$

ب) CH_3- هكسين حلقي $\xrightarrow{HBr}$

جـ) $CH_3CH(CH_3)CH_3 \xrightarrow[hv]{Br_2}$

$C_6H_5-CH_2CH_3 \xrightarrow[hv]{Cl_2}$

د) $C_6H_5-OH \xrightarrow{SOCl_2}$

هـ) $CH_3CH_2CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{Na^+O^-CH_2CH_3}$

$CH_3-C(Br)(CH_3)-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[EtOH]{KOH}$

و) $CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NH_2CH_3}$

ط) $C_6H_5-CH_2CH_2Br \xrightarrow{CH_3C\equiv C^-Na^+}$

ز) $CH_3CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[EtOH/\triangle]{KOH}$

ح) $CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow{ether}$

س٤ : هل التفاعلات التالية استبدال أو تفاعلات نزع :

١) $CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow[ethanol]{OH^-}$

٢) $CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow[H_2O]{OH^-}$

٣) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow[ethanol]{CN^-}$

٤) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow{H_2O}$

إجابة بعض الأسئلة

جـ١:

أ – 2-Bromo-3-methyl butane

ب- 1-Bromo-2-Nitro cyclohexane

جـ - 1-chloro-1-butene

جـ٢:

أ) أولي 1°   ب) ثانوي 2°   جـ) ثالثي 3°

جـ٣:

أ) $CH_3CH(CH_3)OH \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl} CH_3CH(CH_3)Cl + H_2O$

حـ) $CH_3CH(CH_3)CH_3 \xrightarrow[hv]{Br_2} CH_3-C(CH_3)(Br)-CH_3$

و) $CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NH_2CH_3} CH_3CH_2CH_2NHCH_3$

ز) $CH_3CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[EtOH/\triangle]{KOH} CH_3CH{=}CH_2 + HBr$

جـ٤:

١- انتزاع

٢- استبدال

٤- استبدال

أساسيات الكيمياء العضوية

الكحولات والفينولات

الكحولات والفينولات

٥

الجدارة:

دراسة الكحولات والفينولات والتعرف عليها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية الكحولات والفينولات.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الكحولات والفينولات.
٣. تحديد نوع الكحول الفينول وذلك بفحص الخواص الكيميائية و الفيزيائية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 80٪.

الوقت المتوقع للتدريب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. نماذج فراغية لبعض الكحولات والفينولات.
٣. مختبر.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

٥- ١ مقدمة :

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل OH- يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH، ويأخذ الفينول الصيغة ArOH، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R أو Ar، وتعّبر R عن مجموعة الكيلية وتعبر Ar عن مجموعة أريلية،أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة SP^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة SP^2 . لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات. هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أومجموعات أخرى. ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة.

٥- ٢ تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، كما يتضح من التراكيب التالية :

كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
Primary 1^O	Secondary 2^O	Tertiary 3^O
R — C(H)(H) — OH	R — C(H)(R) — OH	R — C(R)(R) — OH
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرتي هيدروجين ومجموعة الكيل R.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرة هيدروجين ومجموعتي الكيل.	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل.

٥- ٣ تسمية الكحولات:

هناك طريقتان للتسمية وهما ، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC. والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة.

١. التسمية بالطريقة الشائعة:

ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:

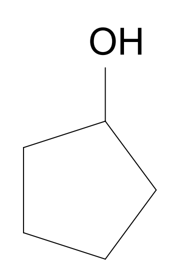
$CH_3\ OH$	CH_3CH_2OH	CH_2=CH-CH_2OH
Methyl alcohl	Ethyl alcohol	Allyl alcohol

CH_3
CH_3— C — CH_3
OH

Isopropyl alcohol

CH_3— CH — CH_3
OH

Tert-Butyl alcohol



Cyclopentyl alcohol

CH_2OH

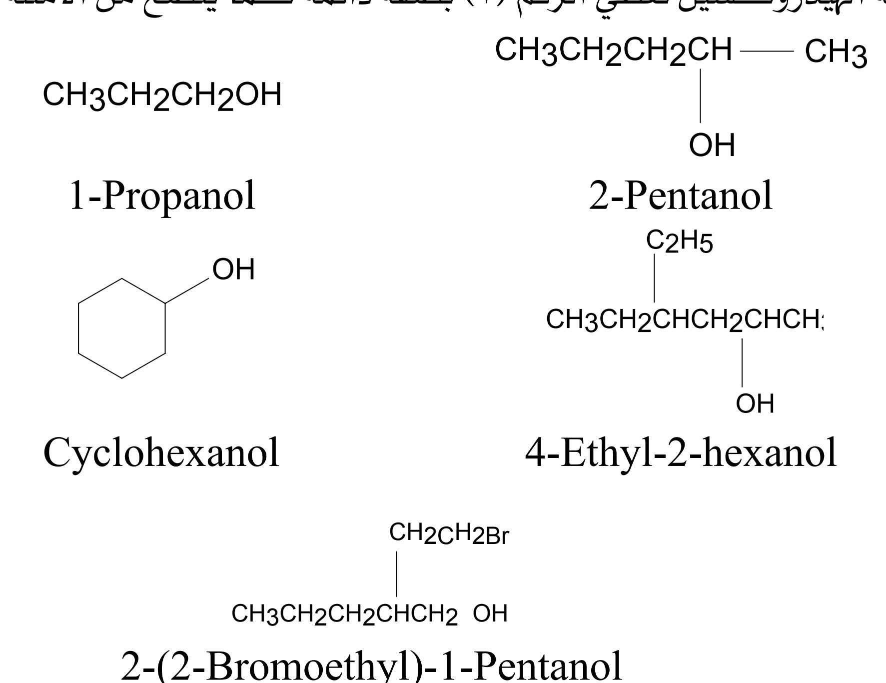
Benzyl alcohol

٢. التسمية النظامية: (حسب قواعد أيوباك):

١. يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل OH- كمركب الكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهائي (e) وتستبدل بالمقطع ol- . مثال :

CH_3OH	CH_3CH_2OH
Methanol	Ethanol

٢. ترقم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH- أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطي الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية:



٣. إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة. هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية.

$CH_2=CH-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$

4-Methyl-1-Penten-3-ol

$CH_3CH(OH)-C(CH_2CH_3)=CH_2$

3-Ethyl-3-buten-2-ol

$CH\equiv C-CH(OH)-CH_3$

3-Butyn-2-ol

OH / CH3 (ring)

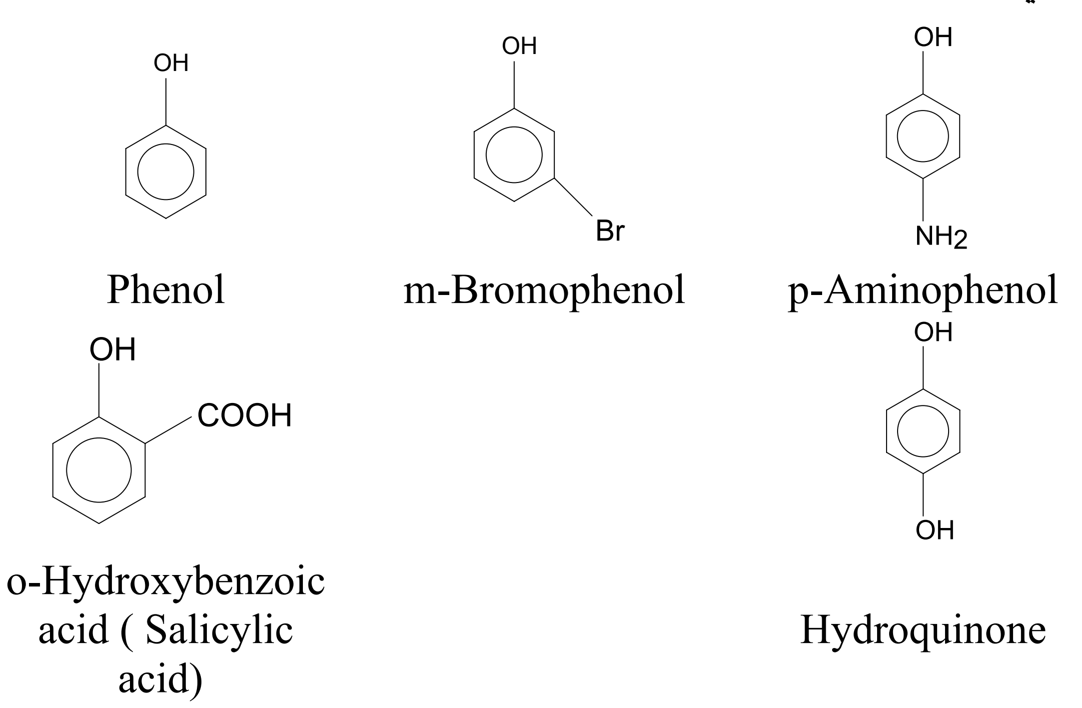
4-Methyl-2-cyclohexenol

٤. إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع di, tri , tetra قبل المقطع ol- للإشارة إلى عدد تلك المجموعات. وبعضها له أسماء شائعة.

	CH_2OH-CH_2OH	$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$
تسمية نظامية	1,2-Ethanediol	1,2,3-Propantriol
تسمية شائعة	Ethylene glycol	Glycerol or Glycerene

تسمية الفينولات:

تتم تسمية مشتقات الفينول بانتمائها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وتسمى أيضاً بأسماء مختلفة، فمثلاً تعتبر مجموعة OH-في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي، كما في مركب البنزالدهيد وحمض البنزويك، وقد تأخذ أسماء شائعة أخرى كالكريزول كما يتبين من الأمثلة التالية:

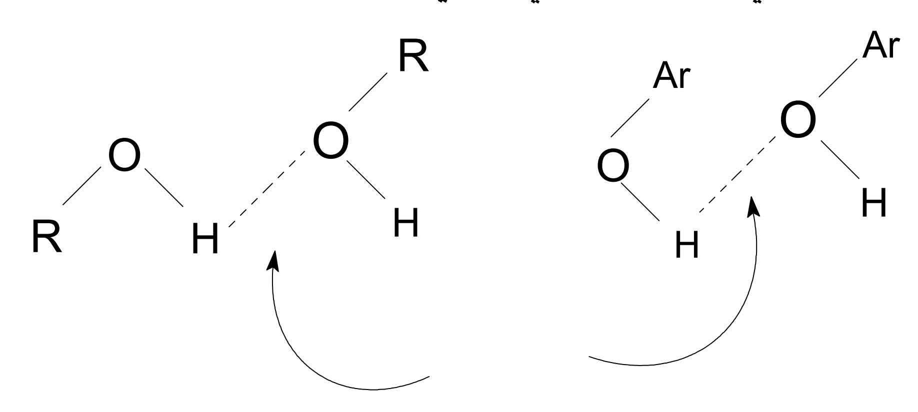


Phenol — m-Bromophenol — p-Aminophenol

o-Hydroxybenzoic acid (Salicylic acid) — Hydroquinone

٥- ٤ الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات:

ترتبط جزئيات الكحول أو الفينول بعضها ببعض بروابط هيدروجينية، وتنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبية الكهربية مثل الفلور والأكسجين والنيتروجين. لذلك تتميز الكحولات والفينولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب) ، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.

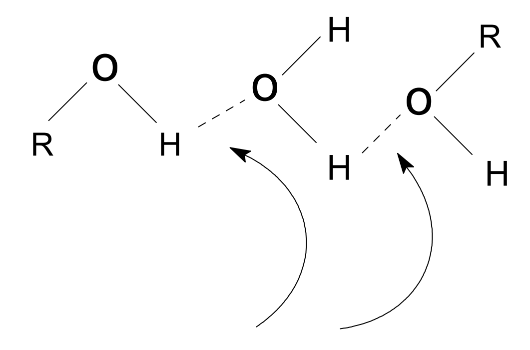


روابط هيدروجينية

وفيما يلي مقارنة بين درجات الغليان لمركبين متقاربين في الوزن الجزئي ولكن يختلفان في التركيب أحدهما الإيثانول والآخر البروبان.

	Propane	Ethanol
الوزن الجزئي	٧٨ °م	٤٦ جم/مول
درجة الغليان	٤٢ °م	٤٤ جم/مول

وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي تمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .



روابط هيدروجينية

٥- ٥تحضير الكحولات والفينولات:

أ. تحضير الكحولات:

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء المحمض إلى الألكينات، وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف.

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{|}{\overset{OH}{CH}}-CH_3$$

Propene　　　　2-Propanol

أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان:

أ. من الفحم: يمرر البخار على الفحم الساخن ليتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين).

$$C + H_2O \xrightarrow{1300\ ^{o}C} CO + H_2$$

ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300c° تحت ضغط جوي 300 atm.

$$\underbrace{CO + H_2}_{\text{Water gas}} + H_2 \xrightarrow{Zn + Cr_2O_3 \text{ as Cat.}} CH_3OH$$

ب. من الغاز الطبيعي **Natural gas**:

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900 C° تقريباً وتحت ضغط.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni \text{ as Cat.}} CO + 3H_2O$$

خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة.

$$CO + H_2O \xrightarrow[300^{o}C,\ 300 \text{ atm.}]{ZnO + Cr_2O_3 \text{ as Cat.}} CH_3OH$$

أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان:

أ. يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة حرارة ٨٠ C^o لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_2-OH$$

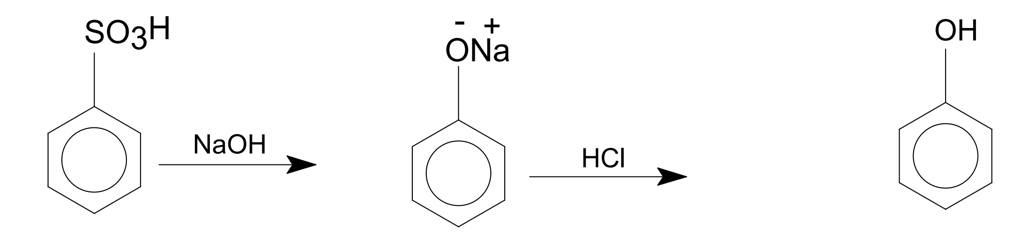
ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .

$$CH_3-CH_2-O-SO_2-OH + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

ب. أما الطريقة الأحدث فهي إماهة الإسيتيلين بواسطة إمرار خليط الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric acid on silca حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة C^o ٣٠٠ وضغط 70 atm تقريباً .

ج. **تحضير الفينولات:**

يتم الحصول على الفينولات في المختبر عن طريق صهر هيدروكسيد الصوديوم مع حمض بنزين السلفونيك ومعالجة الفينوكسيد الناتج بحمض الهيدروكلوريك.



Benzene sulfonic acid   Sodium phenoxide   Phenol

أما تحضير الفينول في الصناعة فهناك طريقتان:

١) من الكيومين **Cumene**، يتم أولاً الكلة البنزين بواسطة البروبين Propene، إما في الحالة السائلة باستخدام كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$ كعامل مساعد أو في الحالة الغازية.

باستخدام حمض الفسفوريك مع مادة صلبة خاملة كعامل مساعد.

$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH(CH_3)-CH_3$$

Cumene

ثم يمرر الهواء على الكيومين لينتج الهيدروبيروكسيد Hydroperoxide والذي يتحلل بواسطة حمض الكبريتيك المخفف والحرارة المنخفضة.

$$C_6H_5CH(CH_3)CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O\!-\!OH \xrightarrow[\Delta]{H^+} C_6H_5OH + (CH_3)_2C{=}O$$

Phenol   Acetone

ولهذه الطريقة أهمية كبيرة لأن الأسيتون يتم الحصول عليه مع الفينول .

٢) تحضير الفينول من الكلوروبنزين:

$$C_6H_6 \xrightarrow[40\,^{o}C]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow[330\,^{o}C]{NaOH} C_6H_5O^-Na^+ \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH$$

Benzene   Chlorobezene   Sodium phenoxide   Phenol

٥- ٦ تفاعلات الكحولات والفبنولات:

من أهم تفاعلات الكحولات والفينولات ما يلي:

١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الإلكين والإيثر:

فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر، بينما يعطي الكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية.

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140\,^{o}C]{H_2SO_4} (CH_3CH_2)_2 + H_2O$$

Ethanol   Diethyl ether

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[180\,^{o}C]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Ethylene

أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي الكينات عند تسخبتها مع الحمض.

التأكسد Oxidation:

تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألدهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة، أو إلى الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى الكيتونات، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[CrO_3 \text{ or Pyridine}]{Cu/\triangle} CH_3CHO$$

Ethanol (1^o) — Acetaldehyde

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2Cr_2O_7} CH_3COOH + Cr^{3+}$$

Acetic acid

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow[\text{or } Cu/\triangle]{H_2Cr_2O_7} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

Alcohol (2^o) — Ketone

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{Oxid Agent}} \text{لايحدث تفاعل}$$

٢- التفاعل مع الصوديوم:

تتفاعل الكحولات والفينولات مع العناصر الفعالة كميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم، ويتصاعد غاز الهيدروجين.

$$CH_3OH + Na \longrightarrow CH_3\overset{-}{O}\overset{+}{Na} + \tfrac{1}{2}H_2\uparrow$$

Methanol — Sodium Methoxide

$$C_6H_5OH + Na \longrightarrow C_6H_5\overset{-}{O}\overset{+}{Na} + \tfrac{1}{2}H_2\uparrow$$

Phenol

٣- تكوين الإسترات:

تتفاعل الكحولات والفينولات مع الحموض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات. ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً.

$$(Ar)R-OH + RCOOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (Ar)RO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + H_2O$$

Alcohol or Phenol — Ester

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

Acetic acid — Ethyl alcohol — Ethyl acetate

(أسئلة الوحدة الخامسة)

١) اكتب أسماء المركبات الكحولية التالية ثم صنفها إلى أولية(1°)أو ثانوية(2°)أو ثالثية (3°):

A) $CH_3-CH_2-C(CH_2CH_3)_2-OH$

B) $CH_3CH_2CH_2OH$

C) $H_2C=C(CH_3)-CH_2OH$

D) $CH_3-CH(OH)-CH_2Br$

٢) سم كل من المركبات التالية:

A) OH, Br, NH_2 (benzene ring)

B) CH_2OH, OH, OH (benzene ring)

c) OH, CH_3, CH_3, CH_3 (benzene ring)

D) OH (naphthalene)

٣) أكمل المعادلات التالية:

A)
$$CH_3-CH(OH)-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_2CH_3$$

B)
$$CH_3CH_2C(=O)OH + CH_3OH \xrightarrow{H^+}$$

C)
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{Cu\ ,\ \triangle} ?$$

D)
$$C_6H_{11}-OH + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2SO_4} ?$$

E)
$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5OH$$

٤) اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية:

1) 2,4-Dimethyl-2-Octanol.
2) Cyclopentane-1,4-diol.

3) 2,2,2-Trichloroethanol.

4) 2-Butene-1,4-diol.

5) 3-Bromo-2-nonanol.

6) O- Bromophenol.

7) 2,4,6-Trichlorophenol

8) p-Hydroxybenzyl alcohol.

(إجابات بعض أسئلة الوحدة الخامسة)

إجابة السؤال (**1**):

A) 1,1-Diethyl propanol ، كحول ثالثي 3^o.

D) 1-Bromo-2-propanol ، كحول ثانوي 2^o.

إجابة السؤال (**2**):

A) 4-Amino-5-bromo phenol

C) 2,4,6-Trimethyl phenol

إجابة السؤال (**3**):

A) $\xrightarrow[H_2O]{KMnO_4}$

B) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}OCH_3$

C) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}H$

إجابة السؤال (**4**):

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$

3) CCl_3-CH_2-OH

5) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(Br)-CH(OH)-CH_3$

7) 2,4,6-trichlorophenol (OH; Cl, Cl, Cl)

أساسيات الكيمياء العضوية

الإيثرات

الإيثرات

٦

الجدارة:

دراسة الإيثرات والتعرف عليها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية الإيثرات.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الإيثرات.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 80٪.

الوقت المتوقع للتدريب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. مختبر.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

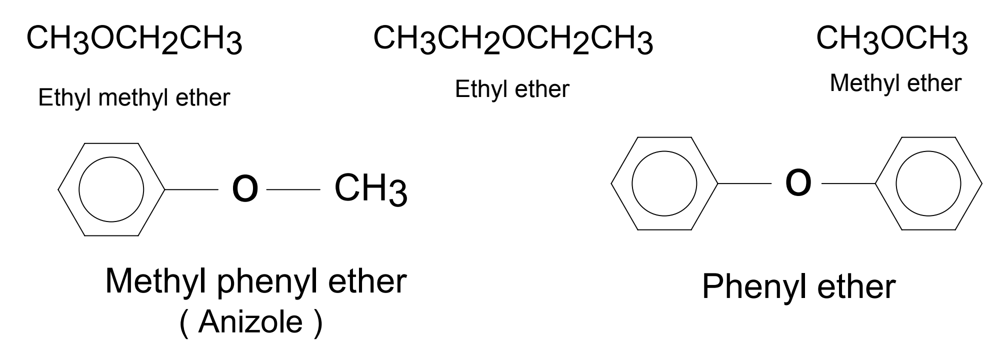
٦- ١مقدمة:

تأخذ الإيثرات الصيغة العامة $R\text{-}O\text{-}R^{/}$حيث تعبر R و$R^{/}$ عن مجموعتي ألكيل أو مجموعة أريل أو عن مجموعة ألكيلية ومجموعة أريلية. وتنقسم إلى قسمين:

إيثرات متماثلة عندما تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة $R^{/}$، والقسم الأخر إيثرات غير متماثلة وهذه تنشأ عندما تكون المجموعتان مختلفتين.

٦- ٢ تسمية الإيثرات:

في تسمية الإيثرات حسب الطريقة الشائعة يتم ذكر المجموعات حسب ترتيبها الأبجدي ثم تضاف كلمة إيثر Ether ، أما إذا كان الإيثر متماثلاً أي المجموعتان متشابهتان فإنه يكفي تسمية مجموعة واحدة.



أما الإيثرات الأكثر تعقيداً فتسمى حسب نظام أيوباك IUPACللتسمية، وذلك باعتبار O-R- مجموعة بديلة تعطى إما لفظ الكوكسي (Alkoxy)عندما تكون R مجموعة الكيلية، أو لفظ أرايل وكسي (Aryloxy) عندما تكون R مجموعة أريلية كما يتضح من الأمثلة التالية:

Br—⟨benzene ring⟩—OCH_2CH_3

p-Bromophenoxy ethane

$CH_3CH_2CHCH_3$ with OCH_3 on the third carbon

2-Methoxy butane

⟨cyclohexane ring⟩—OCH_2CH_3

Ethoxy cyclohexane

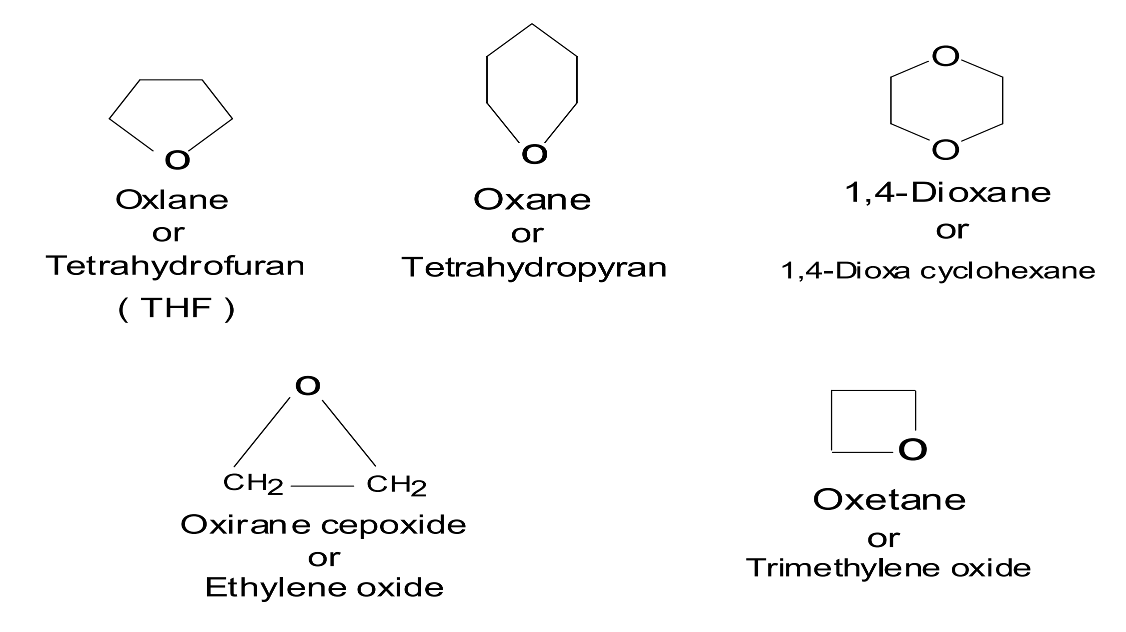
هذا ويستخدم لفظ oxa لأكسيجين الرابطة الإيثرية في نظام أيوباك للتغلب على بعض مشكلات التسمية.وترقم السلسلة الأطول بما فيها ذرات الأكسجين كما يتضح مما يلي:

1 2 3 4 5 6 7 8 9

$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$

1-Chloro-2,5,8 -trioxanonane

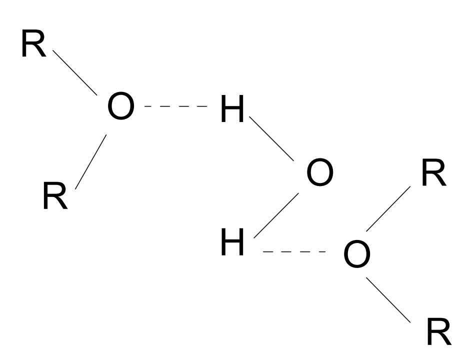
وهناك تسميات نظامية خاصة بالإيثرات الحلقية من أمثلتها ما يلي:



الخواص الفيزيائية للإيثرات:

تمتاز الإيثرات بالقطبية، وبالرغم من ذلك فإن درجات غليان الإيثرات أدني بكثير من درجات غليان الكحولات، التي تقاربها في الوزن الجزيئي، وذلك لعدم وجود الروابط الهيدروجينية في الإيثرات. بينما تتقارب درجات غليان بعض الإيثرات ودرجات غليان المركبات الألكانية التي تقاربها في الوزن الجزيئي.

والإيثرات شحيحة الذوبان في الماء، لكنها تذوب في الكحولات، وفي كل المذيبات غير القطبية. وإذا قدّرلبعض الإيثرات الذوبان، أن تذوب بعض الشيء في الماء، فلأن هيدروجين الماء يرتبط بالزوج الإلكتروني الحر الذي على أكسجين الإيثر وذلك برابطة هيدروجينية جسرية على النحو التالي:



وفيما يلي جدول يوضح مقارنة بين الكحولات والإيثرات والألكانات من حيث درجة الغليان والذوبانية:

التركيب	الاسم	الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية
CH_3CH_2OH	Ethanol	46	78° م	يذوب
CH_3OCH_3	Methylether	46	- 24° م	يذوب جزئياً
$CH_3CH_2CH_3$	Propane	44	- 42° م	لايذوب

٦- ٣ استعمالات الإيثرات وأخطارها:

تستعمل الإيثرات لأغراض عديدة فهي إما أن تستخدم كمذيبات (خاصة في استخلاص المركبات العضوية من المحاليل المائية)أو كمخدر أو كمواد مبردة أو ملطفة لحرارة الجسم، وكذلك تستخدم كمادة تضيف إلى غيرها نكهة معينة.

ومع أن الإيثرات مركبات ثابتة كيميائياً إلا أنه يجب الحذر عند تداولها لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة(خاصة الإيثرات الأليفاتية)يتسبب في تفاعلها ببطء مكونة مادة فوق الأكسيد (Peroxide) التي تنفجر بسهولة.

ويمكن الكشف عن وجود فوق الأكسيد بإضافة كمية قليلة من كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4$ إلى الإيثر الذي يعتقد احتوائه على فوق الأكسيد ، حيث يعطي أيون الحديد الثلاثي Fe^{+++}، ومن خصائص هذا الأيون أنه يكون معقداً ذو لون أحمر عند إضافة أيون الثيوسيانات إليه كما يلي:

$$\text{Peroxide} + Fe^{+++} \xrightarrow{SCN^-} Fe(SCN)_3$$

معقد ذو لون أحمر

هذا ويتم تجفيف الإيثر من آثار الماء والكحول وفوق الأكسيد بطرق مختلفةمنها :

١. تقطيره بوجود الصوديوم والبنزوفينون (إذ أن مجرد تقطير الإيثر بدون تجفيف إلى نهايته يؤدي إلى الإنفجار بسبب وجود فوق الأكسيد).
٢. استخدام فلز الصوديوم كمجفف فقط.
٣. استخدام حمض الكبريت المركز في درجة حرارة منخفضة نسبياً.

٦- ٤ طرق تحضير الإيثرات :

أولاً : طرق تحضير الإيثرات في المختبر:

١. **انتزاع الماء من الكحولات:** تتم هذه الطريقة عند معاملة الكحولات بحمض الكبريتيك المركز عند درجات حرارة عالية نسبياً. هذه الطريقة جيدة وتستخدم لتحضير الإيثرات المتماثلة غير المتفرعة.

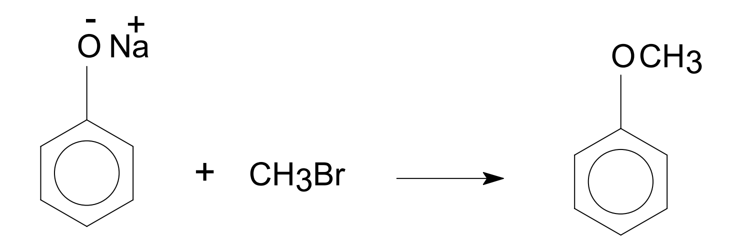
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[140]{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

٢. **تحضير وليمسون:**

يتم وفقاً لهذه الطريقة تحضير الإيثرات المتماثلة وغير المتماثلة وذلك من معاملة الملح الصوديومي للكحولات (أيون الكوكسيد alkoxide ion)، أوالملح الصوديومي للفينولات (أيون الفينوكسيد phenoxide ion) بهاليد الألكيل عن طريق استبدال نيكليوفيلي.

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{-}{O}\overset{+}{Na} + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-CH_2CH_3$$

Ethyl isopropyl ether



ثانياً : طرق تحضير الإيثرات في الصناعة :

١. انتزاع الماء من الكحولات:

سبق دراستها عند الحديث عن طريق التحضير في المختبر.

٢. طريقة تحضير **Diethyl ether** في الصناعة:

يتم الحصول عليه في الصناعة كناتج ثانوي عند تحضير الإيثانول من الإيثلين وحمض الكبريتيك المركز.

٦-٥ تفاعلات الإيثرات:

الإيثرات تتميز بخمولها الكيميائي، فهي لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة القوية ولا بالقواعد القوية، إلا أنها تنشطر عند تسخينها مع الحموض القوية وخاصة هاليدات الهيدروجين.

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 + 2HI \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} 2CH_3CH_2\text{-}I + H_2O$$

Iodoethane

(أسئلة الوحدة السادسة)

١. سم المركبات التالية :

1) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$

2) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2O$

3) $CH_3 — O — CH(CH_3) — CH_3$

4) $C_6H_5CH_2 — O — C_3H_7$

5) $CH_3CH(CH_3) — CH_2CH(OCH_2CH_3)CH_3$

6) $C_6H_5OCH_2CH_3$

٢. اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية:

1) Diisopropyl ether.
2) Diallyl ether.
3) tert-Butyl methyl ether.
4) Benzyl ether.
5) Phenyl ether.
6) 4-Ethoxy -2-Methylhexane.

٣. اكتب صيغ المركبات الناقصة المعبر عنها بأرقام في معادلات التفاعلات التالية:

1) (1) + (2) ⟶ $CH_3 — C(CH_3)_2 — O — CH_2 — C_6H_5$

2) $CH_3O^{\ominus}$ + $(CH_3)_3CBr$ ⟶ (3)

3) $(CH_3)C — O^{\ominus}$ + CH_3I ⟶ (4)

4) $(CH_3)_2CHCH_2OC(CH_3)_3$ $\xrightarrow[\text{with } \Delta]{\text{HI acid conc.}}$ (5)

٤. أي المركبات التالية له درجات غليان أعلى وأيها أدنى ولماذا؟

1) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

2) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$

3) $CH_3CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_3$

(إجابات بعض أسئلة الوحدة السادسة)

إجابة السؤال (1):

1) Ethyl propyl ether
3) Dibutyl ether
5) Isopropyl methyl ether

إجابة السؤال (2):

1) $(CH_3)_2\,CH\,O\,CH\,(CH_3)_2$
2) $CH_3\,O\,C\,(CH_3)_3$
6)

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle O\,C_2H_5}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 \end{array}$$

إجابة السؤال (3):

2) $(CH_3)_3\,C\,O\,CH_3$
3) $(CH_3)_3\,C\,O\,CH_3$

أساسيات الكيمياء العضوية

الألدهيدات و الكيتونات

الجدارة:

دراسة الألدهيدات والكيتونات والتمييز بينها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية الألدهيدات والكيتونات.
٢. التمييز بين الألدهيدات والكيتونات.
٣. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الألدهيدات والكيتونات.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 80٪.

الوقت المتوقع للتدريب:

ثلاث ساعات.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. بعض الكواشف الكيميائية اللازمة للتمييز بين الألدهيدات والكيتونات.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

٧- ١مقدمة:

تحتوي الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل $>C=O$ كمجموعة وظيفية. والصيغة العامة للألدهيدات هي: $R(Ar)-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H$ حيث R مجموعة ألكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة أروماتية . بينما تأخذ الكيتونات الصيغة العامة: $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'$ حيث R , R' مجموعتا ألكيل أو أريل.

٧- ٢تسمية الألدهيدات والكيتونات:

تتم تسمية الألدهيدات والكيتونات بطريقتين، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC .

الطريقة الشائعة:

أولاً- الألدهيدات:

يشتق اسم الألدهيد الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين -ic acid (الموجودة بآخر اسم الحمض) بلفظ ألدهيد aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة.

Formic acid	الحمض المطابق	$H-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H$ Formaldehyde
Acetic acid	الحمض المطابق	$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H$ Acetaldehyde

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون

$$(C—C—C—C=O)$$

فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثال التالي:

$$CH_3-\underset{\beta}{\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}H}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$$

α,β -Dimethyl Valeraldehyde

ثانياً- الكيتونات:

أما الشائع في الكيتونات فنذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة ketone:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$$

Dimethyl ketone
(acetone)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH(CH_3)_2$$

Methyl isopropyl ketone

هذا ويظهر لفظ phenone في آخر أسماء بعض الكيتونات التي تحوي على مجموعة الفينل Phenyl ويتم ذلك بإسقاط ic acid- (أو oic acid-) من اسم الحمض المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$$

Acetophenone

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-C_6H_5$$

Benzophenone

التسمية النظامية:

أولاً- الألدهيدات:

يتم استبدال الحرف e- في اسم الألكان المقابل بالمقطع al- للدلالة على المجموعة الألدهيدية، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدهيدية وتذكر المجاميع البديلة أولاً.. ومرتبتة أبجدياً – بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها . ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من الأمثلة التالية:

$CH_3-C(=O)-H$

Ethanal

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-H$

3-Methyl butanal

عندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنزالدهيد وتولو ألدهيد وغيرها كأساس للاسم.

$C_6H_5-C(=O)-H$

Benzaldehyde

$CH_3-C_6H_4-C(=O)-H$

p-tolualdehyde

ثانياً – الكتيونات:

لا تختلف تسمية الكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوي مجموعة الكربونيل، ويستخدم المقطع -one (بدلاً من al -)محل الحرف e- في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس التسمية المتبعة في تسمية IUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية.

$CH_3-C(=O)-CH_3$

Propanone

Cyclopentanone

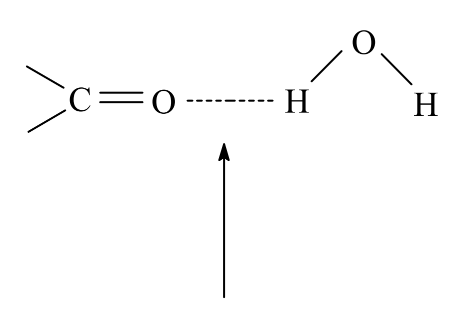
$CH_2=CH-C(=O)-CH_3$

3-buten-2-one

٧- ٣ الخواص الفيزيائية للألدهيدات و الكيتونات:

الألدهيدات والكتيونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ لذلك فدرجات غليان الألدهيدات و الكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، إلا أن درجات غليان الألدهيدات والكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على عمل روابط هيدروجينية

فيما بينها.وتذوب الألدهيدات والكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.



روابط هيدروجينية

الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات والكيتونات:

من الألدهيدات المهمة الفورمالدهيد، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى Formalin (37٪ فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافظة. أما الأستيالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى. ومن الكيتونات المهمة والواسعة الانتشار، الأسيتون، وهو سائل يغلي عند 56مْ، ويذوب في الماء بجميع النسب، كما يستعمل مذيباً قطبياً جيداً لكثير من المركبات العضوية.

٧- ٤طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات:

أولاً – طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات في المختبر:

أ. من أكسدة الكحولات:

تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية بعوامل مؤكسدة معتدلة، كما مر معنا في الكحولات. بينما تحضر الكيتونات بأكسدة الكحولات الثانوية

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{Cu/\Delta} CH_3CH_2C(=O)-H$$

1-Propanol (1°) — Propanal

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{H_2Cr_2O_7} CH_3C(=O)-CH_3 + Cr^{+3}$$

2-Propanol (2°) — Acetone

ب. أسيلة فريدل كرافت لتكوين الكيتونات:

تتكون الكيتونات الأروماتية من تفاعل كلوريدات أوبلاماءات الحموض العضوية مع المركبات الأروماتية (التي لاتحتوي على مجموعات ساحبة لـلإ لكترونات) وتتم عملية استبدال إلكتروفيلي على الحلقة الأروماتية بوجود حمض لويس كعامل مساعد وفقاً للمعادلة التالية:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2C(=O)-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-C(=O)-CH_2CH_3 + HCl$$

Ethyl phenyl ketone

وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات الأروماتية في المختبر.

ثانياً- طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات في الصناعة:

١. تحضير الألدهيدات في الصناعة:

يستخدم الميثانول أو الإيثيلين كمواد أولية لإنتاج كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد كما يتضح من المعادلات التالية:

(1

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[500\text{-}650\ ^oC]{CuO\text{-}Ag} 2\ H-C(=O)-H + 2H_2O$$

(2

$$CH_2=CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow[H_2O]{PdCl_2} CH_3-C(=O)-H$$

٢. تحضير الكيتونات في الصناعة:

بواسطة إمرار بخار 2-propanol على النحاس عند درجة حرارة $500\ C^O$ يتم تحضير الأسيتون.

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow[500\ ^oC]{Cu\ as\ Cat.} CH_3-C(=O)-CH_3$$

2-Propanol		Acetone

٧- ٥ تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

تتم معظم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل، إذ أنها مجموعة فعالة أو نشيطة كميائياً بسبب قطبيتها العالية. والتفاعل المميز لمجموعة الكربونيل هو تفاعل الإضافة

النيوكليوفيلية، حيث يضاف النيوكليوفيل (مادة غنية بالإلكترونات) إلى ذرة كربون الكربونيل ومن التفاعلات المهمة في هذا المجال ما يلي:

١. إضافة سيانيد الهيدروجين HCN لإعطاء سيانوهيدرين.(Cyanohydrine)

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H + HCN \xrightarrow{CN^-} CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H$$

Acetaldehyde cyanohydrine

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 + HCN \xrightarrow{CN^-} CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3$$

Acetone cyanohydrine

٢. التفاعل مع مشتقات الأمونيا:

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن تمثيلها بالصيغة G-NH2 حيث إن :

$H = G$ أو $-OH$ أو $-NH\,Ar$ أو $-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$

أي أن الكاشف إما أن يكون أمونيا أو هيدروكسيل أمين أو هيدرازين أو سمي كربازايد على التوالي. وتكون نتيجة التفاعل نواتج أو مشتقات مختلفة يستعمل بعضها في المختبرات كطريقة للتعرف على الألدهيدات والكيتونات. ويحفز التفاعل عادة بالحموض في وسط معتدل حيث ينضم البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل فيجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات طبيعة إلكتروفيلية (محب للنويات السالبة) بصورة أكبر كما يتضح من تفاعل فينيل الهيدرازين مع الأستيون.

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 + C_6H_5-NHNH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C=N-NH-C_6H_5$$

Acetone Phenylhydrazene

٣. الاختزال Reduction:

تختزل الألدهيدات والكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة أهمها الهيدروجين المحفز أو باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم $NaBH_4$.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_3$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[2)H_2O]{1)NaBH_4} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_3$$

2-Propanol

٤. الأكسدة Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة أما الكيتونات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{(O)} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

(أسئلة الوحدة السابعة)

١. سم المركبات التالية:

1) $CH_3CH_2C(=O)-H$

2) 2-chlorocyclohexanone (cyclohexanone ring with Cl on the carbon adjacent to C=O)

3) $(CH_3)_2CHC(=O)CH(CH_3)_2$

4) $C_6H_5-C(=O)-H$

5) $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3$

٢. اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية:

1) Benzaldehyde
2) Acetophenone
3) Benzophenone
4) Benzylphenyl ketone
5) Butanal
6) 3-Pentanone

٣. أكمل المعادلات التالية:

1) $C_6H_5-C(=O)-Cl \; + \; ? \longrightarrow C_6H_5-C(=O)-C_6H_5$

2) $CH_3CH_2CH_2C(=O)-H \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ NaBH_4} ?$

3) $\text{Cyclohexanone} \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ NaBH_4} ?$

4) $CH_3C(=O)CH_3 \xrightarrow{NH_2OH} ?$

5) $CH_3C(=O)-H \xrightarrow{\text{Oxidation.}} ?$

6) $CH_3CH_2C(=O)-H \xrightarrow{H_2\,/\,Pt} ?$

(إجابات بعض أسئلة الوحدة السابعة)

إجابة السؤال (1):

1) Propanol .

2) 2-Chlorocyclohexanone .

3) Methyl propyl ketone .

اجابة السؤال (2):

1) C_6H_5CHO (benzene ring – CHO)

4) $CH_3CH_2CH_2C(=O)H$ — CH3 CH2 CH2 C(=O)-H

6) $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3$ — CH3 CH2 CH2 C(=O)-CH3

اجابة السؤال (3):

2) $CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ OH$

4) $CH_3-C(=N-OH)-CH_3$

6) $CH_3\ CH_2\ C(OH)\ CH_3$

أساسيات الكيمياء العضوية

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

الجدارة:

دراسة الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها والتعرف عليها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها.

٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 80٪ .

الوقت المتوقع للتدريب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأسي .Overhead Projector

٢. مختبر.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

٨- ١ مقدمة :

الحموض الكربوكسيلية مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل(COOH-) كمجموعة وظيفية. وتتكون هذه المجموعة من مجموعتي الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (OH-). وترتبط مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل في الحموض الأليفاتية ،بينما ترتبط بحلقة بنزين أو بمجموعة أروماتية في الحموض الأروماتية.

٨- ٢تسمية الحموض الكربوكسيلية :

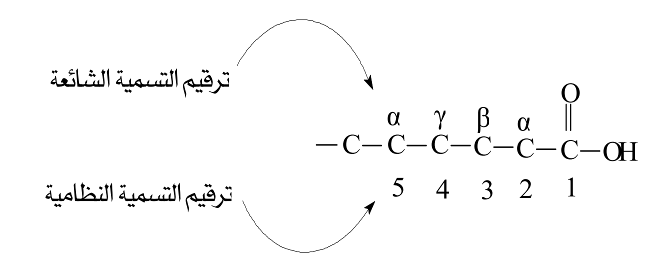
اولاً - التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الحموض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والأسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي:(1- 8).

(جدول (1- 8) بعض الأسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية):

الأسم الشائع	الصيغة	المصدر
Formic acid حمض النمل	HCOOH	من كلمة Formic ،والتي تعني باللاتيني النمل.
Acetic acid حمض الخل	CH_3COOH	من كلمة Acetum والتي تعني الخل ،اذ أن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل.
Butyric acid حمض الزبدة.	$CH_3(CH_2)_2COOH$	من كلمةButyrum، والتي تعني الزبدة الفاسدة.

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الحموضة ، واستخدمت الحروف α، β ،γ... إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.

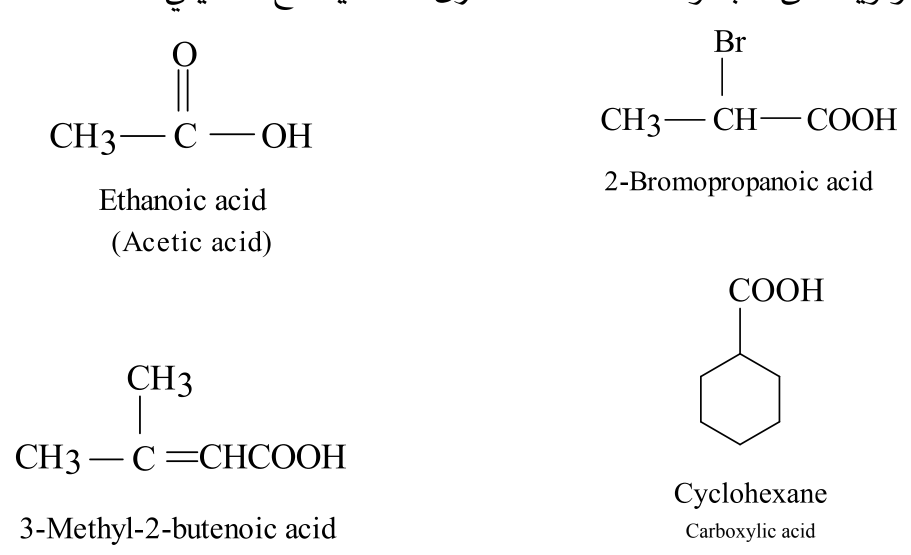


مثال:

$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-COOH$	
2,3-Dimethylbutanoic acid	تسمية نظامية
α، β -Dimethylbutyric acid	تسمية شائعة

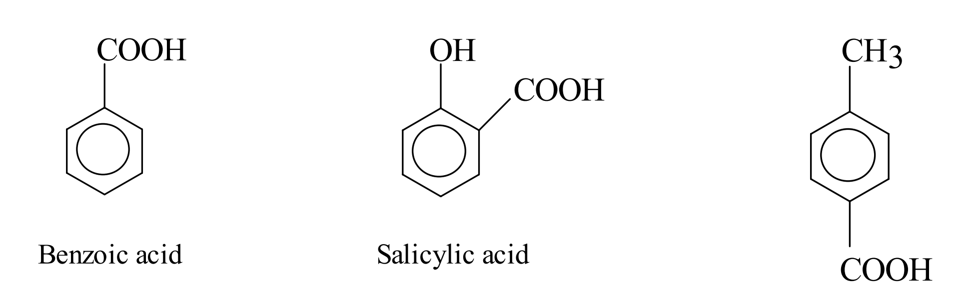
ثانياً: التسمية النظامية IUPAC:

يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقابل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل. أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى كما يتضح مما يلي:



ثالثاً: حالات خاصة:

١. الحموض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الحموض الأروماتية المهمة:



Benzoic acid   Salicylic acid   P-Toluic acid

وكل هذه أسماء شائعة.

٢. أحماض **ثنائية الكربوكسيل** وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

Oxalic acid	Malonic acid	Succinic acid	Adipic acid	Phthalic acid
COOH–COOH	COOH–CH_2–COOH	COOH–CH_2–CH_2–COOH	COOH–$(CH_2)_4$–COOH	C_6H_4(COOH)(COOH)

٣. **الحموض الدهنية Fatty acids**، وتحتوي هذه الحموض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة، وتوجد هذه الحموض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات، على شكل إسترات الجلسرين ومن هذه الحموض ما يلي:

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ — Palmitic acid

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ — Stearic acid

٨- ٣ الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية :

الحموض الكربوكسيلية مركبات ذات قطبية عالية، ودرجة غليانها أعلى من درجات غليان معظم المركبات العضوية المقاربة لها في الوزن الجزيئي، ولهذه الحموض قدرة على إنشاء روابط هيدروجينية فيما بينها كما أن لها القدرة على ما يسمى بظاهرة التجمع الجزيئي عن طريق الروابط الهيدروجينية، وهذا ما يفسر ارتفاع درجات غليانها حتى بالنسبة للكحولات التي لها القدرة أيضاً على عمل روابط هيدروجينية، كما يتضح من المثالين التاليين:

Formic acid $HCOOH$ الذي وزنه الجزيئي=46 جم/مول، يغلي عند 00 م^{O}.

Ethanol C_2H_5OH الذي وزنه الجزيئي=46 جم/مول، يغلي عند 78م^{O}.

كما تستطيع الحموض الكربوكسيلية عمل روابط هيدروجينية مع الماء وهذا يفسر ذائبيتها العالية في هذا المذيب القطبي، إذ تمتزج الحموض الكربولسيلية البسيطة كحامض الفورميك والخليك، في الماء امتزاجاً تاماً وبكل النسب، وتقل الذائبية بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب .

$$R-C\begin{matrix} \overset{-}{O}\cdots\overset{+}{H}-O \\ \\ O-\overset{+}{H}\cdots\overset{-}{O} \end{matrix}C-R$$

(يمثل الخط المنقط رابطة هيدروجينية)

٨- ٤ قوة الحموض الكربوكسيلية :

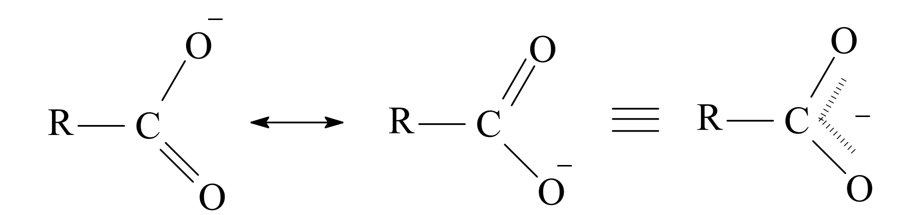
وبمقارنة الحموض الكربوكسيلية بالحموض المعدنية نجد أن الحموض المعدنية حموض قوية بسبب اكتمال تأينها في المحاليل.

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H_3\overset{+}{O} + \overset{-}{Cl}$$

أما الحموض الكربوكسيلية فهي حموض ضعيفة لعدم اكتمال تأينها في المحاليل المائية، لذا فهي توجد على هيئة توازن مع أيوناتها في المحاليل.

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCO\overset{-}{O} + H_3\overset{+}{O}$$

وهذا ويعتير أيون الكربوكسيل الناتج أثناء التأين هو الذي يساعد على سهولة تأين تلك الحموض مقارنة بالمركبات العضوية الأخرى كالكحول. ويرجع ثيات أيون الكربوكسيل الى انتشار الشحنة السالية على ذرتي أكسجين مجموعة الكربوكسيل كما يلي:



تأثير المجموعات أو الذرات البديلة على قوة الحموضة:

١. المجموعات الساحبة للإلكترونات **Electron-withdrawing group**:

تزداد قوة الحمض بوجود البدائل الساحبة للإلكترونات التي تساعد على ثبات أيون الكربوكسيل الناتج . ومن الأمثلة على تلك البدائل المرتبطة بصورة مباشرة أو غير مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ما يلي:

$$....., \ -COOH , -SO_3H , -CN , -NO_2 , Br , Cl ,F$$

لذا نجد أن p-Nitro Benzoic acid أعلى حموضة من Benzoic acid وذلك بسبب وجود مجموعة $-NO_2$ الساحبة للإلكترونات في الموقع Para .

٢. المجموعة المانحة للإلكترونات **Electron-donating group:**

هذه المجموعات البديلة المانحة للإلكترونات تعمل على التقليل من قوة الحمض، إذ أن زيادة الكثافة الإلكترونية على مجموعة الكربوكسيل يجعل تمسكها بالبروتون قوياً ، ومن أمثلتها:

$$-OH , -NH_2 , -OCH_3 , -CH_3$$

لذا نجد أن بارا ميثل حمض البنزويك أقل حموضة من حمض البنزويك وذلك بسبب وجود مجموعة الميثل $-CH_3$ المانحة للإلكترونات في المركب بارا ميثل حمض البنزويك.

مما يجدر ذكره أن ذرة الكلور التي لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجما من (تأثير إيجابي Inductetive effect) هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل فمثلاً قوة الحموضة (pKa) للكلور حمض الزبدة (Chlorobutyric) هو كما يلي:

$CH_2(Cl)CH_2CH_2COOH$	$CH_3CH(Cl)CH_2COOH$	$CH_3CH_2CH(Cl)COOH$	$CH_3CH_2CH_2COOH$
PKa = 4.52	PKa = 4.05	PKa = 2.85	PKa = 4.82

2:	6:	92:	1= نسبة قوة الحموضة

هذا وتحسب قوة الحموضة عن طريق حساب ثابت الحموضة Ka أو لوغاريتم ثابت الحموضة ويرمز له بالرمز pKa الذي ينتج من العلاقة التالية :

$$Ka = \frac{[RCOO^{-}][H^{+}]}{[RCOOH]}$$

$$-\log Ka = pKa$$

وفيما يلي العلاقة بين Ka و pKa وقوة الحموضة.

زيادة Ka تزداد الحموضة ⟶
زيادة pKa تقل الحموضة

ويوضح العلاقة السابقة الجدول التالي:

الحامض	Ka	نقصان	pKa	زيادة	الحموضة
HCOOH	$1.77*10^{-4}$	↓	3.74	↓	↓ نقصان
CH_3COOH	$1.76*10^{-5}$	↓	4.47	↓	↓
CH_3CH_2COOH	$1.43*10^{-5}$	↓	4.85	↓	↓

٨- ٥ تحضير الحموض الكربوكسيلية :

أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية ، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي:

١. أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

$$RCH_2-OH \quad OR \quad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{H_2Cr_2O_7} RCOOH + Cr^{+3}$$ (أخضر اللون)

٢. تميه النيتريلات:

النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ar)R-CN.تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم.

$$R\text{-}X \xrightarrow{CN^-\ \text{كحول}} RCN$$

تعطي النيتريلات الحموض الكربوكسيلية عند تميئها.

$$RCN \xrightarrow{H_3O^+\ ,\ \triangle} RCOOH + NH_4^+$$

٣. أكسدة ألكيلات البنزين :

$$C_6H_5R \xrightarrow{KMnO_4\ ,\ \triangle} C_6H_5COOH$$

$$C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{KMnO_4\ ,\ \triangle} C_6H_5COOH$$

Ethyl benzene   Benzoic acid

٨-٦ تفاعلات الحموض الكربوكسيلية :

تعد مجموعة الكربوكسيل من المجموعات النشيطة كيميائياً. وفيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية لهذه المجموعة.

١. التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي:

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

Acetic acid   Sodium acetate

$$Ph\,COOH + NaOH \longrightarrow Ph\,COO^-Na^+ + H_2O$$

Benzoic acid   Sodium benzoate

كما تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقة غاز ثاني أكسيد الكربون، كما في المعادلة التالية:

$$(Ar)\,R\,COOH + NaHCO_3 \longrightarrow (Ar)\,R\,COO^-Na^+ + H_2O + CO_2$$

وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيلي في الماء، إذ إنها مواد أيونية.

٢. تكوين مشتقات الحموض المختلفة، ومن أهمها:
كلوريدات الحموض RCOCl والإسترات RCOOR والأميدات RCON

وبلا ماء الحمض $R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-C-R$

٨- ٧ مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

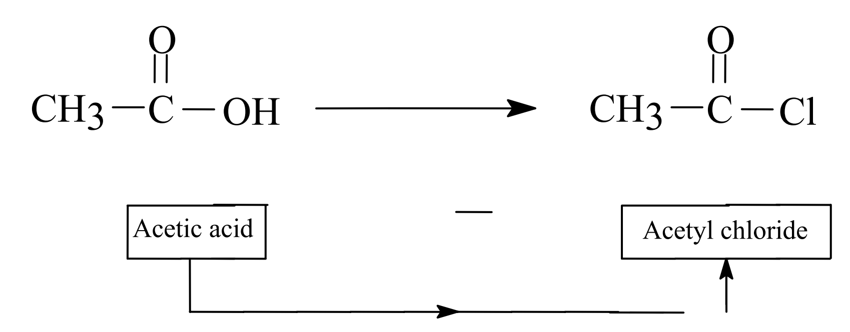
تنشأ مشتقات الحموض الكربوكسيلية نتيجة لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل (-OH) في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أو ذرة أخرى مثل -OR و $RCOO^-$ و Cl^- و $-NH_2$ فيتكون مشتق الحمض المطابق كما في الإستر وبلا ماء الحمض أو كلوريد الحمض أو الأميد على التوالي ومن مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضاً الأملاح العضوية التي تنشأ من تفاعل الحموض الكربوكسيلية مع القواعد المختلفة كما يتضح من الأمثلة التالية:

نوع المشتق وصيغته الكيميائية		مثال وصيغته الكيميائية
$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-X$	هاليد الحمض	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-Cl$ Acetyl chloride
$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OR$	إستر	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OC_2H_5$ Ethyl acetate
$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	أميد الحمض	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$ Benzamide
$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R$	بلا ماء الحمض	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3$ Acetanhydride
$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O^-\,M^+$	ملح الحمض	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O^-\,Na^+$ Sodium acetate

٨- ٧- ١ تسمية مشتقات الحموض الكربوكسيلية

أولاً: تسمية الهاليدات Acid halides:

يستبدل المقطع ic acid - في الاسم الشائع أو النظامي للحمض بالمقطع yl halide- ، كما يتضح من المثال التالي :



ثانياً : تسمية الإسترات Esters:

يستبدل المقطع ic acid- في الاسم الشائع أو النظامي بالمقطع ate-، ويبدأ اسم الاستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي أتت أصلاً من الكحول (أي المرتبطة بذرة الأكسجين). مثال:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OC_2H_5$$

Acetic acid → Ethyl acetate

ثالثاً: الأميدات Amides:

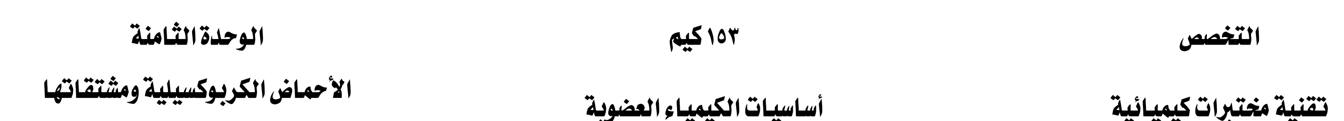
يستبدل المقطع oic Acid- في الاسم الشائع والنظامي بلفظ amide. مثال:

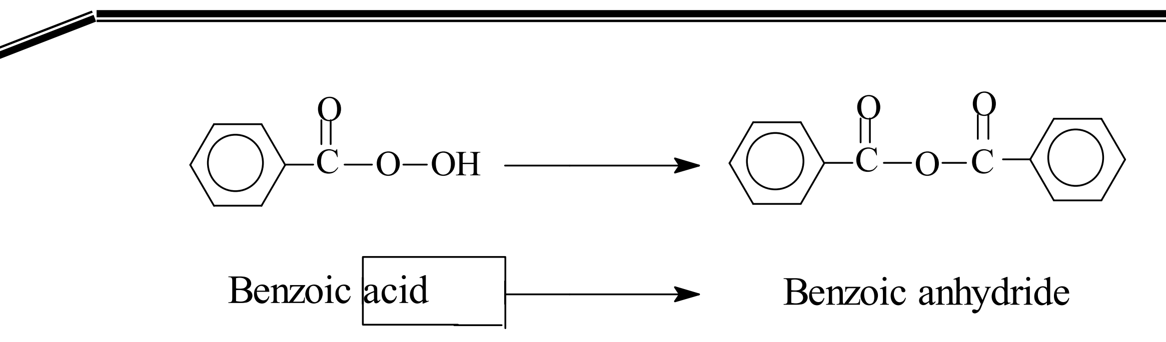
$$CH_3\ CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH \longrightarrow CH_3\ CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-NH_2$$

Propanoic acid → Propanamide

رابعاً: بلا ماءات الحمض Acid anhydrides:

يستبدل المقطع acid بلفظ Anhydride.





خامساً: أملاح الحموض Acid salts:

تتبع الإسترات في طريقة التسمية، على أن يذكر اسم المعدن أولاً بدلاً من مجموعة الألكيل الموجودة في الإسترات.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{-}{O}\;\overset{+}{N}H_4$$

Acetic acid → Ammonium acetate

٨- ٧- ٢ الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية:

تتصف الإسترات وبلا ماءات الحموض وهاليدات الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية إلا أنها لاتمتلك خاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها، لذا فإن درجات غليانها أقل من نظيراتها للحموض الكربوكسيلية أو الكحولات المتقاربة في الوزن الجزيئي، كما أنها أقل ذوبانية في الماء. أما الأميدات (ماعدا الثالثية) فهي تمتاز بدرجات غليان أعلى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزئياتها ولهذا فإن معظم الأميدات صلبة عند درجة حرارة الغرفة.

تختلف الأميدات عن الأمينات في كونها مركبات غير قاعدية، أي ان محاليلها متعادلة نتيجة لتداخل مجموعة الأمين مع مجموعة الكربونيل من جراء التأثير التأرجحي وكذلك التأثير التحريضي.

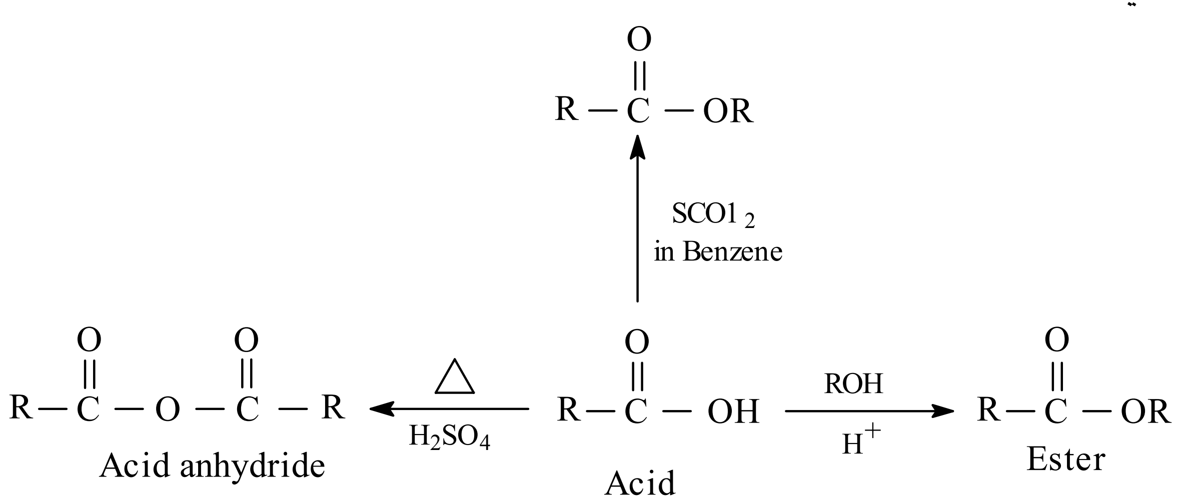
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle \bar{O}}{|}}{C}=\overset{+}{N}H_2 \quad , \quad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\leftarrow\overset{+}{\ddot{N}}H_2$$

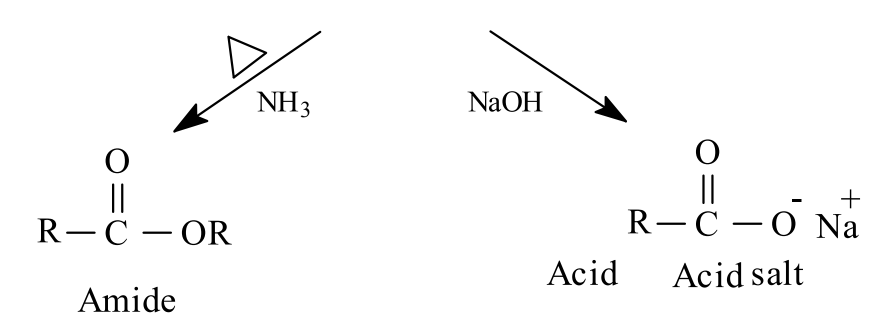
التأثير التأرجحي | التأثير التحريضي

ونتيجة للتأثير السابق يكون الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة النتروجين غير متوفر للتفاعل مع بروتون الحمض مقارنة بالأمينات.

٨- ٧- ٣تحضير مشتقات الحموض الكربوكسيلية:

فيما يلي موجزعن طرق تحضير مشتقات الحموض.





(أسئلة الوحدة الثامنة)

١. سم المركبات التالي:

1) $CH_3\,CH(OH)\,CH(NH_2)\,C(=O)-OH$

2) (benzene ring bearing CO_2H, OH and NH_2)

3) $CH_3\,CH_2\,CH_2\,C(=O)\overset{-}{O}\,\overset{+}{N}H_4$

4) $CH_3\,CH_2\,C(=O)-OCH_3$

5) $C_6H_5-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$

6) $H-C(=O)-N(CH_3)_2$

7) $CH_3\,CH_2\,C(=O)-Cl$

8) $CH_3\,CH_2\,CH_2\,C(=O)-NH_2$

٢. اكتب التركيب البنائي لكل من المركبات التالية :

a) 2,3-dibromopentanoic acid.
b) Methyl benzoate.
c) Methyl formamide.
d) m-nitrobenzoyl chloride.
e) Potassium formate.
f) N,N-diethylpropanamide.
g) Benzoic formic anhydride.
h) Ethyl 2-aminopropanoate.

٣. أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا ؟

أ. حمض الفورميك وحمض الخل.
ب. فلورو حمض الخل وبرومو حمض الخل.
ج. حمض البنزويك وحمض الخل.
د. حمض بارانيتروبنزويك وحمض السالسيليك.
ه. ألفا كلوروحمض الخل وبيتا حمض الخل.

٤. أكمل المعادلات التالية:

1) $C_6H_5-CN \xrightarrow[\Delta]{H_2O / H^+}$?

2) $CH_3-C_6H_4-CH_2H_5 \xrightarrow{KMnO_4}$?

3) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[Benzene]{SOCl_2}$?

4) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow{H^+}$?

5) $2CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta}$?

(إجابات بعض أسئلة الوحدة الثامنة)

إجابة السؤال (1):

2) 4-Amino-2-hydroxy benzoic acid.
4) Methyl propanoate.
5) Acetic benzoic anhydride.
7) Propanoyl chloride.

إجابة السؤال (2):

1) $CH_3-CH_2-CH(Br)-CH(Br)-COOH$

3) $H-C(=O)-NHCH_3$

5) $H-C(=O)-O^{-}\,K^{+}$

7) $C_6H_5-C(=O)-O-C(=O)-H$

اجابة السؤال (3):

١. حمض الفورميك أقوى حموضة من حمض الخل لأن مجموعة الميثيل مانحة للإلكترونات وسوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل من تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلا وهذا يعني أن المركب أقل حامضية.

$$H-C(=O)-OH \rightleftharpoons H^{+} + H-C(=O)-O^{-}$$

القاعدة المرافقة
أكثر ثباتاً

(أكثر تركيزا ، وهذا يعني أن تركيز H^{+} أكثر).

$$CH_3-C(=O)-OH \rightleftharpoons H^{+} + CH_3-C(=O)-O^{-}$$ " القاعدة المرافقة "

أقل ثباتاً (بسبب مجموعة CH_3 المانحة إلكترونات للأيون المتخم بالإلكترونات) "أقل تركيزا" (وهذا يعني أن تركيز H^{+} أقل).

٢. ألفا كلورو حمض الخل أقوى حموضة من بيتا كلورو حمض الخل ،وذلك لأن ذرة الكلور لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجما ،هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل.

اجابة السؤال (4) :

(2 $HOOC-C_6H_4-COOH$

(4 $CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O\,C_2H_5$

أساسيات الكيمياء العضوية

الأمينات

الأمينات

٩

الجدارة:

دراسة الأمينات والتمييز بين أنواعها الثلاثة من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية الأمينات.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير الأمينات.
٣. التمييز بين أنواع الأمينات الثلاثة من حيث الصيغة الكيميائية والخواص الفيزيائية والكيميائية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 90٪ .

الوقت المتوقع للتدريب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة:

١. جهاز عرض رأس Overhead Projector .
٢. مختبر.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة.

٨- ١مقدمة :

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) قد تكون الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة) . وتأخذ الأمينات عموماً الصيغ العامة التالية RNH_2 , R_2NH , R_3N حيث تعبر R عن مجموعة الكيلية أو أريلية .

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل تلك المجموعات الأمينية في تركيب الحموض الأمينة المكونة للبروتينات وتدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحية كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) إلا أن الأمينات الأروماتية تعتبر مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية إلى عواقب وخيمة.

٨- ٢تصنيف الأمينات وتسميتها :

٨- ٢- ١ التصنيف:

تنقسم الأمينات إلى ثلاثة أقسام كما هو موضح في الجدول التالي :

	أمينات أولية 1^O	أمينات ثانوية 2^O	أمينات ثالثية 3^O
التعريف	عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرة كربون واحدة فقط.	عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرتي كربون.	عندما ترتبط ذرة النتروجين بثلاث ذرات كربون.
مثال أليفائي	CH_3NH_2 Methylamine	$(CH_3)_2NH$ Dimethylamine	$(C_2H_5)_3N$ Triethylamine
مثال أروماتي	NH_2 Aniline	$NHCH_3$ N-Methyl aniline	N Pyridine

٨- ٢- ٢ التسمية:

أولاً : الأمينات البسيطة :

يمكن تسمية الأمينات الأليفائية البسيطة بإضافة المقطع amine إلى نهاية الاسم كما يتضح من الأمثلة التالية:

CH_3NH_2
Methylamine (1°)

$CH_3-NH-CH_3$
Dimethylamine (2°)

$CH_3-N(CH_3)-CH_3$
Trimethylamine (3°)

$CH_3CH_2CH(CH_3)NH_2$
sec-Butylamine (1°)

$CH_3CH_2-N(CH_3)-CH_3$
Ethyldimethylamine(3°)

أما الأمينات الأروماتية فتسمى كمشتقات للأنيلين كما يتضح من الأمثلة التالية :

O-Nitroaniline

2,4,6-Trichloroaniline

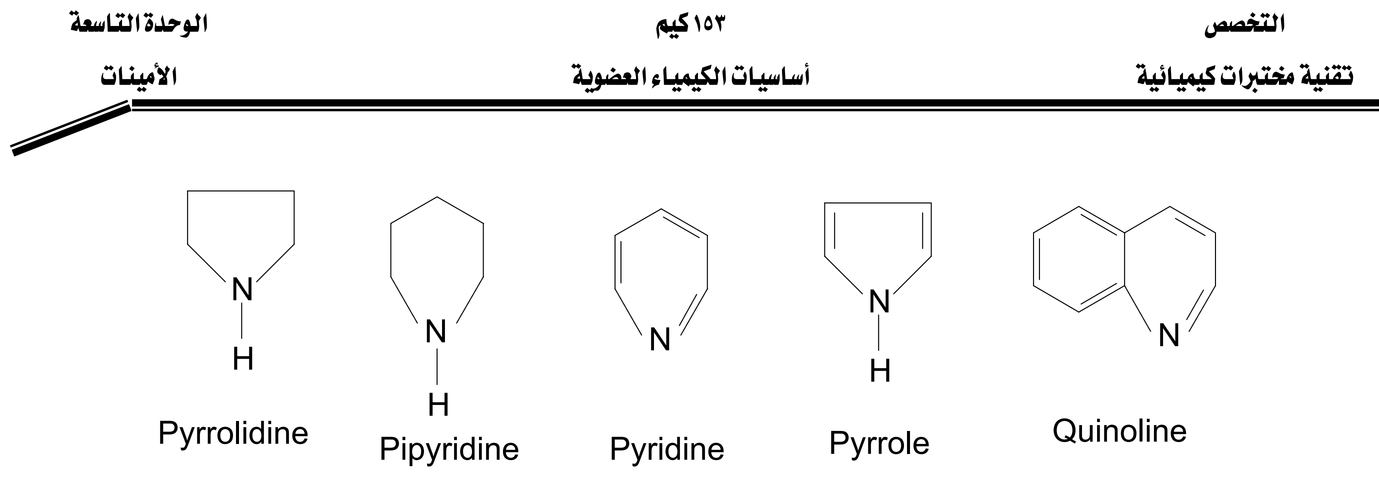
N-Methylaniline

هذا وتعطى بعض المركبات الأمينية أسماء خاصة كما هو الحال في تسمية الأمينوتولوين

$CH_3-C_6H_4-NH_2$
p-Toluidine

Aminotoluene الذي يسمى Toluidine مثل باراتولويدين P- Toluidine .

هناك بعض المركبات التي تكون فيها ذرة النتروجين جزءاً من حلقة، ويعتبر في هذه الحالة أمين حلقي غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية:

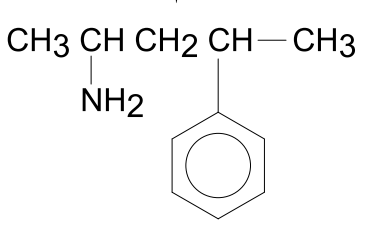


ثانياً: الأمينات المعقدة:

في هذه الحالة يتم تطبيق الطريقة النظامية IUPAC حيث تعامل المجموعة الأمينية كفرع يأخذ الاسم Amino وذلك عندما تكون هناك مجموعات وظيفية أخرى في السلسلة كالمجموعات الكحولية أو الحمضية والألديهيدية أو الكيتونية، وفي حالة عدم وجود تلك المجموعات فعندئذ ترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الأمين أصغر رقم ممكن كما يلي:

$$\begin{matrix} & & & & CH_3 & \\ & & & & | & \\ CH_3 & CH_2 & CH & CH_2 & CH & CH_3 \\ & & | & & & \\ & & NH_2 & & & \end{matrix}$$

5-Methyl -3-aminohexane



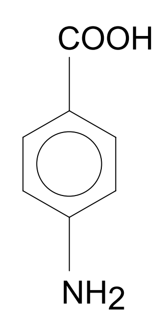
2-Amino-4-phenylpentane

$H_2N\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ COOH$

4-Aminobutanoic acid

$$\begin{matrix} CH_3 & CH & — & NH & — & CH_2\ CH_3 \\ & | & & & & \\ & CH_2CH_2CH_2CH_3 & & & & \end{matrix}$$

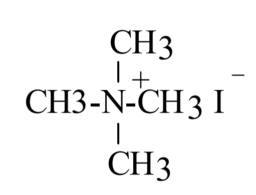
2-(N-Ethyl amino)hexane



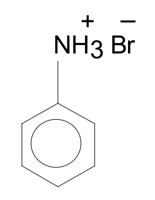
P-Aminobenzoic acid

ثالثاً: أملاح الأمينات:

يتم تسمية أملاح الأمينات عن طريق استبدال المقطع أمين(Amine) بالمقطع أمونيوم (Ammonium) أو الأنيلين (Aniline) بالأنيلينيوم (Anilinium) ويتبع ذلك اسم الأنيون المرافق كما يتضح من الأمثلة التالية:



Tetramethylammonium



Anilinium bromide

٨- ٣ الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل: $(C_2H_5)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH$, CH_3NH_2 أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤- ١١ ذرة كربون)أو تكون صلبة(أكثر من 11ذرة كربون)وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الكحولات والإيثرات والبنزين.

تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأن لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها ، أما الأمينات الثالثية فليس لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها لعدم ارتباط النتروجين فيها بذرة هيدروجين. هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبياً مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة)بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها أقل من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه كما يتبين من الجدول (1-8).

الجدول (1-8) يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

الذوبانية في الماء	درجة الغليان	الوزن الجزيئي		
لايذوب	- 42	44	Propane	$CH_3CH_2CH_2$
يذوب	17	45	Ethylamine	$CH_3CH_2NH_2$
يذوب	7.5	45	Dimethylamine	CH_3NHCH_3
يذوب	78	46	Ethyl alcohol	CH_3CH_2OH
يذوب	100.5	46	Formic acid	HCOOH

وللأمينات البسيطة التركيب رائحة تشبه رائحة الأمونيا بينما تشبه رائحة الأمينات الأكثر حجماً ، رائحة السمك الميت.أما محاليل الأمينات في الماء فقاعدية ، إذ تغير لون تباع الشمس الأحمر إلى الأزرق.

٨- ٤ قاعدية الأمينات:

الأمينات مركبات قاعدية، ويعود ذلك إلى وجود الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين ، إلا أن قاعديتها ضعيفة مقارنة بهيدروكسيد الصوديوم وهي أكثر قاعدية من الماء و الكحولات و ينتج من تفاعلاتها مع الحموض أملاحاً تذوب في الماء .

$$RNH_2 + HX \rightleftharpoons [RNH_3]^+ X^-$$

والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمينات الأليفاتية، ويعود السبب في ذلك إلى دخول الزوج الإلكتروني الحر الموجود على النتروجين في أوضاع طنينية مع إلكترونات الرابطة الثنائية π في حلقة البنزين ، مما يقلل من كثافة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين كما يتضح من الأشكال التأرجحية التالية:

Resonance structures of aniline
(التركيب الطنيني لجزيء الأنيلين)

هذا وتقل القاعدية في المركبات الأروماتية بصورة أكبر إذا ما وجد على حلقة البنزين مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو NO_2– أو مجموعة السلفون SO_3H – أو الهاليد.

وإذا استبدلت المجموعة الساحبة للإلكترونات بمجموعات معطية للإلكترونات مثل مجموعة الميثوكسي OCH_3 – أو مجموعة الأمين أو مجموعة الألكيل، فإن كثافة الزوج الإلكتروني على ذرة النتروجين ستزداد نسبياً وبذلك تزداد قاعدية الأمين الأروماني كما يتضح من الأمثلة التالية

NH_2 / OCH_3 > NH_2 > NH_2 / NO_2

تقل القاعدية باتجاه السهم

ومن الجدير بالذكر أن زيادة المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة النتروجين يزيد في قاعدية الأمين نتيجة للتأثير التحريضي الموجب للمجموعات الألكيلية المتصلة بذرة النتروجين ، ومنه نستنتج أن الأمين الأليفاتي الأولي قاعدة ضعيفة ، إلا أن قاعدية الأمين الثالثي تعتبر أقل من الأمين الأولي والثانوي ، وذلك يعود إلى الإعاقة الفراغية حيث تعيق المجموعات الألكيلية الثلاث وصول البروتون بسهولة إلى الزوج الإلكتروني الحر على ذرة النتروجين هذا وتقاس قوة القاعدية للمركبات الأمينية بواسطة ثابت القاعدية K_b والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة.

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons R\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{OH}$$

Amine   Alkylammonium ion

$$K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3]\ [\overset{-}{OH}]}{[R-NH_2]}$$

فكلما كانت فية K_b كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين قوية..كما يمكن قياس قوة القاعدية باللوغاريتم السالب لثابت القاعدية K_b ويرمز له بالرمز pK_b وفي هذه الحالة فإنه كلما كانت قيمة pK_b كبيرة كلما كانت قاعدية الأمين ضعيفة كما يتضح من الأشكال التالية:

$C_6H_5NH_2$	NH_3	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$
$K_b = 4.2 * 10^{-10}$	$K_b = 1.8 * 10^{-5}$	$K_b = 4.4 * 10^{-4}$	$K_b = 5.1 * 10^{-4}$
$pK_b = 9.38$	$pK_b = 4.74$	$pK_b = 3.36$	$pK_b = 3.29$

$(CH_3)_3N$

$pK_b = 4.26$

$K_b = 5.5 * 10^{-10}$

٨- ٥ تحضير الأمينات:

هناك ثلاث طرق لتحضير الأمينات:

أولاً: التحضير بواسطة تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي ومثال على ذلك تفاعل الهاليدات العضوية مع الأمونيا أو الأمين:

أ- تفاعل هاليدالألكيل مع الأمونيا ليعطي أمين أولي:

$$H_3N + R{-}X \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} \xrightarrow{\overset{-}{OH}} RNH_2 + H_2O + \overset{-}{X}$$

Alkyl halide — Primaryamine 1^o

ب- تفاعل هاليد الألكيل مع الأمين الأولي ليعطي أمين ثانوي:

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[2)\ OH]{1)\ CH_3Cl} CH_3CH_2NH{-}CH_3$$

أمين أولي (1^o) — أمين ثانوي (2^o)

وبنفس الطريقة نستطيع الحصول على أمين ثالثي من تفاعل الأمين الأولي مع الأمين الثانوي

ثانياً – التحضير بواسطة الاختزال:

أ. اختزال مركبات النيترو الأليفائية والأرومانية. يتم تحضير الأمينات أيضاً باختزال مركبات النيترو الأليفائية والأروماتية باستخدام العامل المختزل ليثيوم الومنيوم هيدريد $LIAIH_4$ في وسط إيثر أو استخدام الهيدروجين بوجود عامل مساعد.

$$CH_3NO_2 \xrightarrow{H_2 / Pt} CH_3NH_2$$

Nitromethane — Methylamine

$$C_6H_5{-}NO_2 \xrightarrow{Fe / HCl} C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl} \xrightarrow{Na_2CO_3} C_6H_5{-}NH_2$$

ب. اختزال المركبات النيتريلية الأروماتية والأليفاتية.

تختزل مركبات النيتريل بواسطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد كالنيكل، ويمكن اختزاله كذلك بواسطة $LIAIH_4$ في الإيثر بواسطة الصوديوم مع الإيثانول حيث ينطلق الهيدروجين الفعال ويهدرج مجموعة النيتريل.

$$CH_3CH_2C\equiv N \xrightarrow[LiAlH_4\ /\ Ether]{H_2\ /\ Pd\quad or} CH_3CH_2CH_2NH_2$$

$$C_6H_5-C\equiv N \xrightarrow[\Delta]{H_2\ /\ Pd} C_6H_5-CH_2NH_2$$

ثالثاً : بواسطة تكسير أو خسف هوفمان Hofman degradation تتحول الأميدات إلى أمينات وذلك بنزع مجموعة الكربونيل عن طريق معاملة الأميدات بعامل مؤكسد مثل هيبوبروميت الصوديوم NaOBr (الذي ينتج عادة من تفاعل البروم مع هيدروكسيد الصوديوم) كما يتضح من خلال التفاعل التالي :

$$CH_3(CH_2)_4C(=O)NH_2 + Br_2 \xrightarrow[H_2O]{4NaOH} CH_3(CH_2)_4NH_2 + \text{By Products}$$

وجميع الطرق السابقة تعتبر طريق تحضير مختبريه، أما في الصناعة فإن الأمينات الأليفاتية الأولية فيتم تصنيعها بعدة طرق أهمها:

١- تفاعل هاليدات الألكيل مع الأمونيا.

٢- اختزال مركبات نيتروالكان Nitroalkanes.

٣- تفاعل الكحول مع الأمونيا تحت ضغط والكوبالت كعامل مساعد أما أمين الفينيل Phenylamine فيتم تحضيره بالصناعة بواسطة اختزال نيتروبنزين Nitrobenzene بواسطة الحديد وحمض الهيدروكلوريك أو الهيدروجين فوق عامل مساعد في الطور الغازي.

٨- ٦ تفاعلات الأمينات:

من التفاعلات المهمة للأمينات ما يلي :

١- التفاعل مع الحموض المعدنية مثل HCl لتكوين أملاح الأمونيوم:

$$CH_3\,CH_2\,NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{Cl}$$

$$(CH_3)_3\,N + HCl \longrightarrow (CH_3)_3\,\overset{+}{N}H\overset{-}{Cl}$$

٢- التفاعل مع حمض النيتروز Nitrous acid:

أ- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأروماتية الأولية – الذي يحضر بمزج نيتريت الصوديوم $NaNO_2$ مع حمض الهيدروكلوريك عند درجات حرارة منخفضة(صفر- ٥°م) لإعطاء أملاح الديازونيوم Diazonium salts المهمة في تحضير كثير من المركبات العضوية. ولا يتسع المجال هنا للتفصيل في هذا الموضوع، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب الكيمياء العضوية المتخصصة.

$$Ph\,NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{0\text{-}5\ ^{o}C} Ph\,\overset{+}{N}_2$$

Diazonium ion

ب- تفاعل حمض النيتروز مع الأمينات الأليفاتية الأولية يضاف حمض النتروز (الناتج من تفاعل HCl مع $NaNO_2$) إلى الأمينات للتمييز بين الأمينات الأليفاتية الثالثية والثانوية والأولية، فنجد أن الأمينات الثالثية لا تتفاعل مع الحمض بينما تعطي الأمينات الثانوية مركب نيتروزو أمين Nitrosoamine (بقع زيتية).

أما الأمينات الأولية فإنها تعطي ملحاً غير ثابت يتكسر إلى خليط من المركبات ويتصاعد النيتروجين على شكل فقاعات كما يتضح من المعادلات التالية:

$$CH_3\,(CH_2)_4\,CH_2\,NH_2 \xrightarrow{HNO_2} \text{خليط من الكحولات} + N_2$$

o (1) amine

$$CH_3(CH_2)NH \xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2\text{-}N(N{=}O)\text{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

2° amine — N-Nitrosodiethylamine

$$(CH_3CH_2)_3N \xrightarrow{HNO_2} \text{No reactions.}$$

٣- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في الأمينات الأروماتية تشمل هذه التفاعلات كل من :

أ- الهلجنة ب- النيترة جـ- السلفنة

١. هلجنة الأمينات الأروماتية :

نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ليعطي ثلاثي بروم أنيلين .

$$\text{Aniline} \xrightarrow{Br_2 / H_2O} \text{2,4,6-Tribromoaniline}$$

Aniline 2,4,6-Tribromoaniline

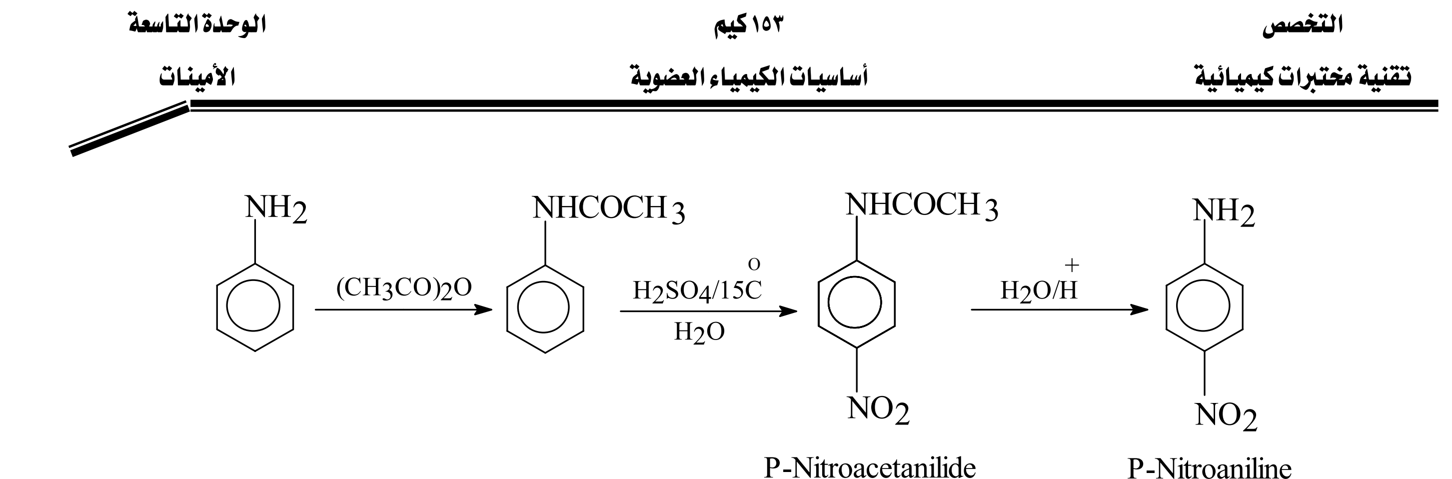
كما يمكن تحضير أحادي برومو أنيلين عن طريق تقليل التنشيط الناتج عن مجموعة الأمين بتحويلها إلى أميد ، يلي ذلك برومة الأميد الناتج ثم تحويل الأميد الناتج إلى أمين مرة أخرى بمعاملته بحمض مخفف .

$$\text{Aniline} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \text{Acetanilide } (NHCOCH_3) \xrightarrow{Br_2} \text{p-Bromoacetanilide} \xrightarrow{H_2O / H^+} \text{p-Bromoaniline}$$

Aniline Acetanilide p-Bromoacetanilide p-Bromoaniline

٢. نيترة الأمينات الأروماتية:

عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل تحويلها إلى أميدات وذلك لحماية مجموعة الأمين إذ أن مجموعة الأمين بدون حمايتها قد تتحول إلى أيون الأنيلينيوم $-N^+H_3$ الذي يوجه التفاعل ناحية ميتا وبحماية مجموعة الأمين في الأنيلين يمكن الحصول على مشتقات أخرى للأنبلين مثل مركب p- Nitroaniline وفقاً للمعادلات التالية:



٣. سلفنة الأمينات الأروماتية:

تتم سلفنة الأنيلين بتسخينه عند درجة حرارة عالية نسبياً مع حمض الكبريتيك المركز ليعطى بارا – حمض سلفانيليك كناتج رئيسي.

NH_2 (Aniline) $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $\overset{+}{N}H_3H\overset{-}{S}O_4$ (Anilinium hydrogen sulphate) $\xrightarrow{180\text{-}200\ ^{o}C}$ $\overset{+}{N}H_3$ / SO_3^- (Sulphanilic acid)

Aniline

Anilinium hydrogen sulphate

Sulphanilic acid

٨- ٧ دراسة بعض الأمينات المهمة:

هناك أمينات مهمة كثيرة، بل إن بعضها يعتبر ذا أهمية صناعية كبيرة كـ "$H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}H_2N$"1,6-hexamethylenediamine الذي يستعمل في صناعة خيوط النايلون، وهناك مركب آخر يحمل أربع مجموعات أمينية يسمى hexamethylenediamine كما يسمى urotropin أيضاً ، وله الصيغة المجملة التالية : $C_6H_{12}N_4$ وهو جسم صلب ينصهر عند درجة حرارة ٢٧٠° م° مع تفكك . يحضر بمعاملة الدهيد النمل (formaldehyde) بالنشادر، على أن يؤخذ محلول مائي من الأول (٣٠٪) ومحلول من النشادر (٢٧٪) ويعاملان مع بعض عند درجة حرارة ٩٥° م°

يستعمل هذا المركب كمنبع لتحضير ألدهيد النمل، والنشادر عند صناعة راتنج الباكليت ولتحضير المفرقعات hexogen وال octogen ، كذلك يستعمل الأوروتروبين لتلافي التآكل ولحفظ الأغذية وحفظ الأصبغة وغيرها. من الأمينات العطرية المهمة في المختبر والصناعة الأنيلين $C_6H_5\text{-}NH_2$ aniline بل يعتبر من أهم المركبات العطرية الأولية، فلقد كان خلال النصف الثاني من القرن الميلادي الماضي وحتى نهاية الحرب العالمية الأولى، المادة الرئيسية لصناعة المواد الصباغية جميعاً ، حيث لم يستعمل إلا لهذا الغرض،

إلا أنه دخل بين الحربين العالميتين مجال صناعة الأدوية والمفرقعات وصناعة التصوير، متمثلاً هنا في تحضير هيدروكينون (hydroquinone) منه، وفي الوقت الحاضر يستعمل بكثرة لتحضير الإيزوسيانات المهمة في حقل اللدائن (البلاستيك).

ويعتبر اختزال مجموعة نتروبنزين إلى أنيلين أهم طريقة صناعية في تحضيره، ذلك أن المادة الأولية نتروبنزين، مادة رخيصة بالنسبة لغيرها.

(أسئلة الوحدة الثامنة)

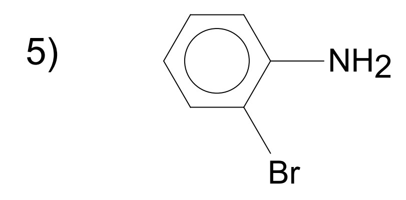
١. اذكر أسماء المركبات التالية:

1) $CH_3CH_2N(CH_3)_2$

2) $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$

3) $CH_3CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3\overset{-}{I}$

4) $CH_3CH(Br)CH_2CH_2CH_2NH_2$

5) 

6) $C_6H_5-CH(NH_2)CH_2CH_2OH$

٢. اكتب صيغ أسماء المركبات التالية:

1) Cyclopentylamine .
2) B-phenylethylamine .
3) 1,6-Hexamethylendiamine .
4) Benzylamine .
5) N,N-Dimethylamine .
6)tetra-n-Butylammonium iodide .
7) P-Aminobenzoic acid .

٣. صنف المركبات الأمينية التالية حسب التدريج الأولي والثانوي والثالثي وملح الأمونيوم الرباعي.

1) $CH_3CH_2CH(CH_3)NH_2$

2) $(CH_3)_3\overset{+}{N}H\overset{-}{NO_3}$

3) NH (piperidine)

4) $(CH_3CH_2)\ C\ NH_2$

5) $\overset{+}{N}(CH_3)_2\ \overset{-}{Cl}$ (ring)

6) NCH_3 (ring)

7) $C_6H_5-N(CH_3)_2$

8) $(CH_3)_2CH\overset{+}{N}(CH_3)_3\overset{-}{Br}$

٤. اذكر كيف تميز بين الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثالثية ؟.

٥. رتب المركبات التالية وفقاً لتناقص قاعدية كل منها :

A) $C_6H_5-NH_2$, $CH_3O-C_6H_4-NH_2$, $O_2N-C_6H_4-NH_2$

B) $CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}NH_2$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH$, NH_3

٦. أكمل المعادلات التالية :

a) $(CH_3CH_2)_2NH \xrightarrow[2)\ ^{-}OH]{1)\ CH_3Cl}$?

b) 3-Br-nitrobenzene ($C_6H_4BrNO_2$) $\xrightarrow{?}$ 3-Br-aniline ($C_6H_4BrNH_2$)

c) $CH_3CH_2CN \xrightarrow{H_2 / Pt}$?

d) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_2 + Br_2 \xrightarrow[H_2O]{4NaOH}$?

e) $CH_3NH_2 + ? \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$

f) $(CH_3CH_2)_2N\,CH_3 \xrightarrow{HNO_2}$?

g) $C_6H_5NH_2$ + ? $\longrightarrow$ 2,4,6-tribromoaniline (NH_2, Br, Br, Br)

h) $C_6H_{11}-NH_2 + CH_3Cl \longrightarrow$?

(إجابات بعض أسئلة الوحدة الثامنة)

إجابة السؤال (1):

1) Ethyl dimethyl amine .
4) 1-Amino-4-bromo pentane .
5) O- bromo aniline .

إجابة السؤال (٢):

(1 $-NH_2$

(4 $-CH_2NH_2$

(6 $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4\overset{+}{N}\ \overset{-}{I}$

إجابة السؤال (٣):

2) ملح أمونيوم رباعي.
3) أمين ثانوي.
4) أمين أولي.
6) أمين ثالثي.

إجابة السؤال (٥):

P-methoxy aniline > Aniline > P-Nitro aniline .

إجابة السؤال (٦):

(a $(CH_3CH_2)_2\ N\ CH_3$
(c $CH_3CH_2CH_2\ NH_2$
(e HCl
(f لا يحدث تفاعل.

المراجع

أولاً المراجع العربية:

١. حجازي، عبدالله بن عبدالله. الكيمياء العضوية الألفانية، جامعة الملك سعود: الرياض ١٩٨٩م

٢. الحازمي، حسن و الحسن، محمد. الكيمياء العضوية، مكتبة الخريجي: الرياض ١٩٩٠م

٣. الذياب، سالم.أسس الكيمياء العضوية، جامعة الملك سعود، الرياض، ١٩٩٦م

٤. مبارك، محمد سليمان الحاج. مدخل إلى الكيمياء، جامعة الملك سعود، الرياض، ١٩٩٨م

٥. الحسن، محمد والذياب، سالم واللحيدان، حمد. الكيمياء العضوية الأروماتية، جامعة الملك سعود، الرياض، ٢٠٠٠م

ثانياً : المراجع الإنجليزية :

1.Fessenden, Ralph J.and Fessenden, Joan S. Organic Chemistry ,2nd ed, PWS, Boston 1982.

المحتويات